

Dagmar Svenja Vetter

**Struktur und Dynamik von
reinen und sauerstoffbedeckten
gestuften Kupferoberflächen**

Structure and Dynamics
of Clean and Oxygen Covered
Stepped Copper Surfaces

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
Boltzmannstraße 2, D-85748 Garching bei München

**Struktur und Dynamik
von reinen und sauerstoffbedeckten
gestuften Kupferoberflächen**

D. S. Vetter

Dieser IPP-Bericht ist als Manuskript des Autors gedruckt. Die Arbeit entstand im Rahmen der Zusammenarbeit zwischen dem IPP und EURATOM auf dem Gebiet der Plasmaphysik. Alle Rechte vorbehalten.

This IPP-Report has been printed as author's manuscript elaborated under the collaboration between the IPP and EURATOM on the field of plasma physics. All rights reserved.

Zusammenfassung

An den Kupfervizinalflächen Cu(113) und Cu(119) wurden Struktur, Dynamik und Adsorptionsverhalten gestufter Oberflächen untersucht. Dabei wurde erstmals mit den Methoden Ionen-Streu-Spektroskopie (ISS) und Raster-Tunnel-Mikroskopie (RTM) die geometrische Struktur der sauberen und der sauerstoffbedeckten Oberflächen bestimmt. Die atomare Struktur war auf beiden Oberflächen anhand von RTM-Aufnahmen mit atomarer Auflösung meßbar, sie stimmt mit dem jeweiligen von der Volumenstruktur abgeleiteten Modell überein. Auf der Cu(113)-Oberfläche konnten zusätzlich zu den monoatomaren Stufen mit der RTM Doppelstufen nachgewiesen werden, die bei Raumtemperatur fluktuierten.

Auf den sauberen Oberflächen wurde die Energie E_a , die zur Erzeugung einer Kinke benötigt wird und die Stärke der Wechselwirkung A zwischen benachbarten Stufen bestimmt. Der Wert E_a beträgt für monoatomare Stufen auf der Cu(119)-Oberfläche $E_a(119) = (0,114 \pm 0,002)$ eV und für Doppelstufen auf der Cu(113)-Oberfläche $E_a(113) = (0,072 \pm 0,002)$ eV. Da bei beiden Stufensorten jeweils nur ein Atom angelagert bzw. ausgesandt werden muß, um eine Kinke zu erzeugen, sind sie äquivalent. Deshalb wird der höhere E_a -Wert durch die repulsive Wechselwirkung zwischen den Stufen verursacht. Anhand von Terrassenbreitenverteilungen der monoatomaren Stufen auf der Cu(119)-Oberfläche läßt sich die Größe $A = 7,5$ meV bei 296 K, die die Wechselwirkung beschreibt, bestimmen. Für den Rauheitsübergang der Cu(119)-Oberfläche läßt sich aus diesen beiden Größen die charakteristische Temperatur $T_R = 133$ K berechnen. Durch Ionenstreuung mit variiertem Einfallswinkel (ICISS) konnte bestätigt werden, daß $T_R < 296$ K ist.

Bietet man der Cu(119)-Oberfläche 1000L Sauerstoff bei 470 K an, so tritt eine Rekonstruktion durch Ausbildung von Facetten auf. Die Oberfläche zerfällt in (014)-O- und (104)-O-Facetten und einen weiteren Facettentyp, der aus elongierten Terrassen der {104}-O-artigen Facetten besteht und (001) orientiert ist. Auf den {104}-O-Facetten entsteht die $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O Rekonstruktion wie auf Cu(100). Unterhalb der Sättigungsbedeckung kommt es teilweise zur Ausbildung von Facetten, dazwischen sind Bereiche mit weniger regelmäßiger Struktur. Die Größe der Facetten läßt sich qualitativ bestimmen, sie nimmt mit zunehmender Bedeckung zu. Mit ISS-Messungen konnte für die Cu(119)-Oberfläche der Anfangskoeffizient $S(0) = (0,46 \pm 0,05)$ für Sauerstoff bei 296 K bestimmt werden.

Bei der Cu(113)-Oberfläche traten in Abhängigkeit von der lokalen Orientierung nach der

Adsorption von Sauerstoff zwei verschiedene Rekonstruktionen auf. An Stellen mit wenigen Doppelstufen entstand eine blockartige Struktur, wie sie auch auf der (113)-O-Facette der Cu(115)-Oberfläche an einigen wenigen Stellen zu sehen war (Reiter 1995, Reiter und Taglauer 1996), sie ist der $p(2 \times 1)$ -O-Rekonstruktion der Cu(110)-Oberfläche ähnlich. Die komplizierte Rekonstruktion, die auf der (113)-O-Facette der Cu(115)-Oberfläche am häufigsten auftrat, wurde am Cu(113)-Einkristall nicht beobachtet. Daraus ist zu schließen, daß die komplizierte Rekonstruktion der (113)-O-Facette durch die Randbedingungen, die die beiden energetisch sehr günstigen $\{104\}$ -O-Facetten vorgeben, erzwungen wird.

* Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im April 1998 an der Universität Bayreuth eingereicht wurde.

Abstract

Structure, dynamics and adsorption properties of stepped surfaces were investigated on Cu(113) and Cu(119) surfaces. Ion Scattering Spectroscopy (ISS) and Scanning Tunneling Microscopy (STM) were used for the first time to study the geometrical structure of the clean and oxygen covered surfaces. Using STM the structure of both surfaces could be verified with atomic resolution, basically confirming the truncated bulk model. On Cu(113) in addition to monoatomic steps double steps were found that show fluctuations at room temperature.

The energies E_a for kink formation and the interaction energies A for neighboring steps were determined for both surfaces. The result for E_a for monoatomic steps on Cu(119) is $E_a(119) = (0,114 \pm 0,002)$ eV and for double steps on Cu(113) $E_a(113) = (0,072 \pm 0,002)$ eV. In both cases only one atom has to be relocated to create a kink. The higher value for Cu(119) is therefore an indication of the repulsive step-step interaction. From the terrace width distribution on Cu(119) a value of $A = 7,5$ meV at $T = 296$ K for the interaction between monoatomic steps is obtained. From these two quantities a characteristic temperature of $T_R = 133$ K for the roughening transition on Cu(119) can be deduced. Ion scattering with variation of the impact angle (ICISS mode) confirms that $T_R < 296$ K.

Exposure of the Cu(119) surface to 1000 Langmuir oxygen at 470 K results in a reconstruction of the surface by facet formation. The surface reconstructs into (014)-O- and (104)-O-facets and a third type of facets consisting of elongated terraces of {104}-O-like facets that are (001)oriented. On the {104}-O-facets a $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O reconstruction is formed, similar to that on Cu(100). At coverages below saturation partial formation of facets is observed separated by regions of less regular structure. Facet sizes were determined qualitatively, they increase with increasing coverage. Using ISS the initial sticking coefficient $S(0) = (0,46 \pm 0,05)$ for oxygen at 296 K was determined.

For Cu(113) two different reconstructions were found, depending on the local orientation. In areas with a low density of double steps a block-like structure was formed, analogous to that observed in a few places on (113)-O-facets of the Cu(115) surface (Reiter 1995, Reiter and Taglauer 1996), this structure is similar to the $p(2 \times 1)$ -O-reconstruction of the Cu(110)-surface. The complicated reconstruction observed most frequently on the (113)-O-facets of the Cu(115)-surface was not found on the Cu(113) crystal plane. This indicates that this

complicated reconstruction is caused by boundary conditions imposed by the energetically favored $\{104\}$ -O- facets in that case.

* This report is identical with a PhD thesis of the same title which was submitted to the University Bayreuth in April 1998.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Meßprinzipien	6
2.1	Ionenstreu-spektroskopie	6
2.1.1	Schattenkegelkonzept	8
2.1.1.1	Azimutspektren	10
2.1.1.2	ICISS-Spektren	11
2.1.2	Streuintensität	12
2.2	Rastertunnelmikroskopie	13
2.2.1	Meßprinzip	13
2.2.2	Kontrastmechanismus	15
3	Probenpräparation und experimenteller Aufbau	18
3.1	Probenpräparation	18
3.2	Experimenteller Aufbau	19
3.2.1	Apparatur ALI	19
3.2.2	Apparatur SORBAS	21
3.2.2.1	Tunnelspitzen	21
4	Messungen an sauberen Vizinalflächen	24
4.1	Ionenstreu-spektroskopie an der Cu(119)-Oberfläche	24
4.1.1	Struktur	24
4.1.1.1	Azimutspektren	24
4.1.1.2	ICISS-Spektren	27
4.1.1.3	Mehrfachstreuung	30

4.1.2	Einfluß der Temperatur	31
4.1.2.1	Azimutspektren	31
4.1.2.2	ICISS-Spektren	32
4.2	RTM-Messungen an der Cu(119)-Oberfläche	36
4.2.1	Lokale Struktur	36
4.2.2	Analyse der Dynamik	38
4.2.2.1	Modellvorstellungen	38
4.2.2.2	Energie zur Erzeugung einer Kinke	43
4.2.2.3	Wechselwirkung zwischen Stufen	45
4.3	RTM-Messungen an der Cu(113)-Oberfläche	46
4.3.1	Atomare Struktur	46
4.3.2	Doppelstufen	48
4.3.3	Dynamik der Doppelstufen	50
4.3.3.1	Energie zur Erzeugung einer Kinke	51
4.3.3.2	Terrassenbreitenverteilung	52
4.4	Diskussion	53
5	Einfluß der Sauerstoffadsorption	58
5.1	ISS an der Cu(119)-Oberfläche	58
5.1.1	Langreichweitige Ordnung	59
5.1.2	Kurzreichweitige Ordnung	60
5.2	RTM an der Cu(119)-Oberfläche	61
5.2.1	Adsorption bei Raumtemperatur	62
5.2.2	Adsorption von 70 L Sauerstoff	63
5.2.3	Adsorption von 1000 L Sauerstoff bei 470 K	64
5.3	RTM an der Cu(113)-Oberfläche	67
5.3.1	Blockartige Struktur	68
5.3.2	Perlenkettenartige Struktur	69
5.4	Diskussion	71
5.4.1	Anfangshaftkoeffizient der Cu(119)-Oberfläche	71
5.4.2	Facettierung der Cu(119)-Oberfläche	75

5.4.2.1	{104}-O-Facette	75
5.4.2.2	Geometrische Anordnung der Facetten	78
5.4.3	Cu(113) nach Sauerstoffadsorption	80
6	Zusammenfassung	82
	Literaturverzeichnis	i
	Nomenklatur	vii
	Dank	xi

1 Einleitung

Die Existenz von Fehlstellen bestimmt maßgeblich die Eigenschaften von Oberflächen. Die Defekte haben sowohl Einfluß auf das dynamische Verhalten an Oberflächen als auch auf Prozesse die an Oberflächen stattfinden, wie z. B. Diffusion, Adsorption, chemische Oberflächenreaktionen etc. Solche Prozesse sind z. B. für die Katalyse, die Korrosion oder das Wachstum dünner Schichten von Bedeutung (Wandelt 1991). Auf Oberflächen von Realkristallen kommen viele unterschiedliche Defektarten vor, wie etwa Stufen, Fehlstellen und Adatome. Ideale Oberflächen mit definierter und reproduzierbarer Defektdichte bieten die Möglichkeit den Einfluß einzelner Defektarten auf die verschiedenen Prozesse zu studieren.

Um die Effizienz einer Reaktion in Abhängigkeit von den verschiedenen Defektarten untersuchen zu können, muß man Oberflächen verwenden, die einerseits eine reproduzierbare Defektdichte besitzen und andererseits den Methoden der Oberflächenphysik und der Physikalischen Chemie zugänglich sind. Dies ist z. B. bei Einkristalloberflächen der Fall. Ein Beispiel für einen solchen von der Oberflächenstufung abhängigen Prozeß ist die Benzolsäurekatalyse an Cu(110), hier lagern sich die Vorprodukte zunächst an Stufen an und bei höherer Bedeckung auf Terrassen. Zudem bewirkt die Anlagerung eine Facettierung der Oberfläche (Leibslé *et al.* 1995). Ursache hierfür ist die niedrige Koordinationszahl der Stufenkantenatome. Sie stellen einen bevorzugten Adsorptionplatz für die Reaktanden der katalytischen Reaktion im Vergleich zu den Terrassenatomen dar (Williams 1994).

Um an einer Oberfläche eine einzelne Defektsorte untersuchen zu können, benötigt man eine reproduzierbare Präparationsmethode, beispielsweise die regelmäßige Anordnung von Stufen. Vizinalflächen sind Oberflächen die in einem kleinen Winkel zu einer niedrigindizierten Kristallfläche angeschnitten sind. Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß in einem festen Abstand d Stufen auftreten und die Terrassen dazwischen parallel zu der niedrigindizierten Ebene orientiert sind (Eisner und Einstein 1993). Man hat somit eine reproduzierbare Stufendichte.

In den Abbildungen 1.1 und 1.2 ist für einen kubisch flächenzentrierten Kristall in Aufsicht und Seitenansicht ein Strukturmodell für eine ideale (110)-Oberfläche mit Terrassen parallel zur (001)-Ebene dargestellt. Mit Hilfe des Winkels $\gamma_{[11n]}$, den die $[11n]$ - und die $[001]$ -Richtungen einschließen, lassen sich die verschiedenen Energien, die die Oberfläche beschreiben, berechnen (Tian und Rahman 1993). Die Stufenkanten verlaufen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung mit einem Abstand $a_{\parallel} = 2,56 \text{ \AA}$ zwischen den Atomen. An den Stufen kann eine weitere Defektart, die sogenannten Kinken entstehen (Lapujoulade 1994). Eine Kinke bewirkt, daß die Stufe senkrecht zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung um einen Atomabstand $a_{\perp} = 2,56 \text{ \AA}$ springt, siehe Abbildung 1.1. Dabei wird entweder ein Atom freigesetzt oder eingefangen (Hoogeman *et al.*

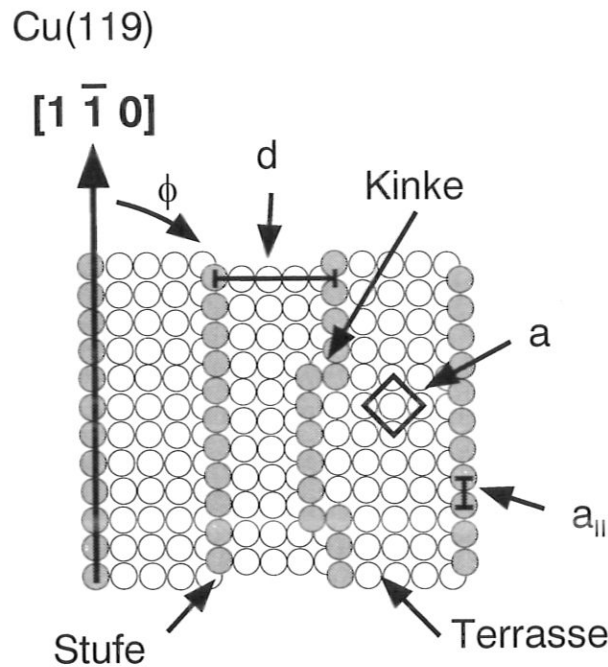


Abbildung 1.1: Schematisches Strukturmodell der Cu(119)-Oberfläche in der Aufsicht. An der zweiten Stufe sind Kinken dargestellt. Dunkelgrau gefüllte Kreise symbolisieren Stufenkantenatome, weiße Terrassenatome, ϕ ist der Azimutwinkel, $d = 11,68 \text{ \AA}$ ist der Stufenabstand, bzw. die Terrassenbreite, $a_{||} = 2,56 \text{ \AA}$ ist der nächste Nachbarabstand, $a = 3,615 \text{ \AA}$ ist die Kantenlänge der Volumenelementarzelle, die in der Aufsicht auf die (001)-Ebene eingezeichnet ist.

1996). Die Kinken werden auch Halbkristallagen genannt, weil ihre Koordinationszahl halb so groß ist, wie die eines Volumenatoms (Frohn *et al.* 1991).

Eine charakteristische Eigenschaft von Oberflächen ist ihre Aufrauhung bevor es zum Schmelzen der obersten Atomlagen kommt. Die Aufrauhung ist ein kontinuierlicher und reversibler Phasenübergang 2. Art. Er wird durch die Rauigkeitstemperatur T_R beschrieben. (Henzler und Göpel 1994). Im Fall idealer niedrigindizierter Oberflächen kann die Aufrauhung durch das Erzeugen von Fehlstellen- und Adatompaaren erklärt werden. Hierzu sind relativ große Energien notwendig. Beispielsweise liegt für Cu(001) der Rauigkeitsübergang bei $T_R(001) = 870 \text{ K}$ (Dürr 1990). Auf gestuften Oberflächen, bzw. Vizinalflächen, wird die Aufrauhung zunächst durch das Erzeugen von thermischen Kinken an den Stufen verursacht. Oberhalb von T_R kommt es durch zusätzliche Bildung von Fehlstellen auf den Terrassen zu einer verstärkten Aufrauhung (Lapujoulade 1994). An freien Stufen treten Kinken oberhalb von $T = 0 \text{ K}$ auf. Für eine Anordnung paralleler Stufen, deren Bewegung durch ein repulsives Wechselwirkungspotential eingeschränkt ist, treten Kinken erst oberhalb des Rauigkeitsübergangs T_R auf (Frenken *et al.* 1993, Kuipers *et al.* 1993, Lapujoulade 1994).

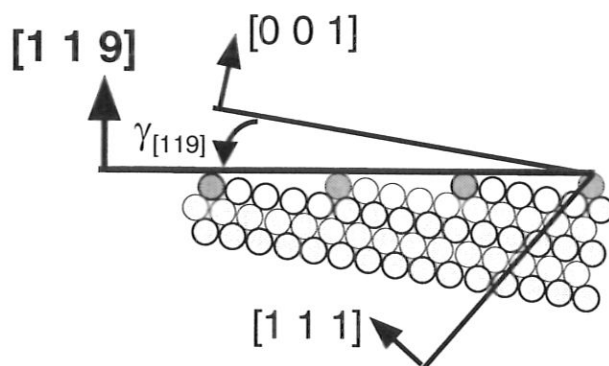


Abbildung 1.2: Schnitt senkrecht zu den Stufenkanten. Dunkelgraue gefüllte Kreise symbolisieren Stufenkantenatome, weiße Terrassenatome, mittelgraue Volumenatome, $\gamma_{[119]}$ ist der Winkel zwischen der $[001]$ - und der $[119]$ -Richtung. Die Atome, die sich in der Schnittebene befinden, haben stärkere Konturen.

Man unterscheidet geometrische und thermische Kinken. Die mittlere Anzahl an thermischen Kinken ist allein durch die Temperatur der Probe bestimmt (Kuipers *et al.* 1993), während geometrische Kinken durch die Abweichung der Stufe von ihrer idealen Orientierung hervorgerufen werden (Masson *et al.* 1994). Für thermische Kinken gilt: die Energie E_a zur Erzeugung einer Kinke liegt für Cu(11n)-Oberflächen bei ca. 0,12 eV (Giesen 1997). Dies führt bei gestuften Oberflächen zu niedrigeren T_R Werten als bei niedrigindizierten Oberflächen.

Für einige Cu(11n)-Flächen wurde T_R mit Beugungsmethoden bestimmt. Mit der Beugung niederenergetischer Heliumatome (TEAS) wurde an der Cu(113)-Oberfläche $T_R = (720 \pm 50)$ K und an der Cu(115)-Oberfläche $T_R = 380$ K bestimmt (Lapujoulade 1986, Salanon *et al.* 1988). Bei Verwendung von Beugungsmethoden, können die T_R -Werte mit Hilfe eines Modells aus den Spektren berechnet werden, da die Information über die Struktur im k -Raum vorliegt (Lapujoulade 1986, Henzler und Göpel 1994). Mit Ortsraummethoden, wie der Streuung niederenergetischer Ionen (ISS) oder der Raster-Tunnel-Mikroskopie (RTM), hat man einen direkten Zugang zur Struktur der Oberfläche. Im Fall der ISS werden die Ionen an der Oberfläche gestreut und nicht gebeugt, weil die De-Broglie Wellenlänge der einfallenden Ionen mit ca. 10^{-3} Å um Größenordnungen kleiner ist als typische Gitterabstände, die im Bereich einiger Å liegen. An der Cu(115)-Oberfläche konnte mit der ISS der Wert $T_R = 380$ K bestätigt werden (Liegler 1992). Auch mit der RTM ist es möglich den Rauigkeitsübergang einer gestuften Oberfläche zu messen, dies wurde von Frenken *et al.* (1993) an Ag(115) mit einem Rastertunnelmikroskop gezeigt, wo es möglich war die Probe bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen.

Damit (11n)-Vizinalflächen existieren können und nicht in die energetisch günstigeren (001)- und (111)-Facetten zerfallen, muß es Potentialbarrieren geben, die das Zusammenlaufen der Stufen verhindern (Tian und Rahman 1993). Es gibt mehrere die Bewegung von Adatomen

und Stufen beschränkende Potentiale auf den Oberflächen. Für frei diffundierende Adatome existiert an der Stufenkante eine Diffusionsbarriere, die Schwoebelbarriere, die das Springen von Atomen von einer höhergelegenen auf eine tiefergelegene Terrasse erschwert (Schwoebel und Shipsey 1966, Schwoebel 1969). Gleichzeitig gibt es für frei diffundierenden Adatome an der Unterkante der Stufe ein Potentialminimum, so daß sie auf (11n)-Oberflächen bevorzugt entlang der Stufenkanten wandern und dort von Kinken eingefangen oder ausgesandt werden können (Yu und Scheffler 1997).

Auch für Stufen existiert eine Potentialbarriere an der nächsten Stufe, so daß sie sich einerseits nicht überkreuzen können und sich andererseits bei einer starken repulsiven Barriere die Terrassenbreite nur wenig, je nach Stufenabstand, um ein oder zwei Atomabstände senkrecht zur Stufenkantenrichtung ändern kann. Die Wechselwirkung zwischen benachbarten Stufen wird durch zwei Größen charakterisiert, erstens die Energie E_a zur Erzeugung einer Kinke und zweitens die Größe A , die die Stärke der Wechselwirkung beschreibt (Bartelt *et al.* 1992, Frenken *et al.* 1993, Williams 1994, Lapujoulade 1994, Giesen 1997).

Auf der Cu(115)-Oberfläche existieren neben den völlig kinkfreien monoatomaren Stufen noch Doppelstufen. Um an ihnen eine Kinke erzeugen zu können, müssen drei Atome bewegt werden (Reiter 1995). Die Cu(119)-Oberfläche wurde ausgewählt, weil sie etwa doppelt so breite Terrassen besitzt wie die Cu(115)-Oberfläche. Es sind nur monoatomare fluktuierende Stufen, wie sie im Strukturmodell in Abbildung 1.1 zu sehen sind, zu erwarten. Um die Mobilität einer Doppelstufe, bei der nur ein Atom, analog den monoatomaren Stufen, bewegt werden muß, analysieren zu können wurde die Cu(113)-Oberfläche ausgewählt. Basierend auf Messungen mit Gracing-Incidence-X-Ray-Scattering (GIXS) wurde für die Cu(113)-Oberfläche ebenfalls die Existenz von Doppelstufen vorgeschlagen (Liang *et al.* 1988), dies gilt es mit der RTM zu bestätigen.

Eine Umstrukturierung der Oberfläche kann auch durch die Anlagerung eines Adsorbats verursacht werden. Bei niedrigindizierten Flächen kommt es in der Regel zu einer Rekonstruktion der obersten Atomlage. Die Cu(001)-Oberfläche bildet mit Sauerstoff die $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O Rekonstruktion. (Wuttig *et al.* 1989a, Wuttig *et al.* 1989b, Zeng *et al.* 1989, Zeng und Mitchell 1990, Atrei *et al.* 1990, Jensen *et al.* 1990a, Robinson *et al.* 1990, Wöll *et al.* 1990, Besenbacher *et al.* 1991, Besenbacher *et al.* 1993, Lederer *et al.* 1993)

Bei Vizinalflächen kann es auch zu einer langreichweitigen Umordnung kommen, was sich darin äußert, daß die Oberfläche makroskopisch ihre Orientierung beibehält und mikroskopisch in verschieden orientierte Facetten zerfällt. Zusätzlich zu dieser Facettierung kann es auf den neuentstandenen Teilflächen zu einer Rekonstruktion kommen (Boulliard *et al.* 1986). Für Cu(11n)-Oberflächen vizinal zur (001)-Ebene wurde bereits mit Beugungsmethoden gezeigt, daß sie in (014)-O-, (104)-O- und (11m)-O-Facetten zerfallen (Legrand-Bonnyns und Ponslet 1975, Thompson und Fadley 1984, Boulliard *et al.* 1986, Boulliard und Sotto 1987, Robinson *et al.* 1990, Sotto 1992). Zusätzlich zeigten Messungen an der Cu(410)-Oberfläche, daß sie

gegenüber der Adsorption von Sauerstoff stabil ist, sie zerfällt nicht in Facetten, aber auf den Terrassen entsteht eine Rekonstruktion ähnlich der auf der Cu(001)-Oberfläche (Algra 1981, Algra *et al.* 1983, Thompson und Fadley 1984, Boulliard *et al.* 1986, Boulliard und Sotto 1987, Lloyd und Woodruff 1993, Knight *et al.* 1997).

Mit der atomar auflösenden Ortsraummethode der RTM wurde bereits gezeigt, daß die Cu(115)- (Reiter 1995, Taglauer *et al.* 1996) bzw. die Cu(610)-Oberfläche (Knight *et al.* 1997) durch Adsorption von Sauerstoff in (104)-O-, (014)-O- und (113)-O- bzw. (001)-O-Facetten zerfallen. Auf der Cu(115)-Oberfläche konnte die Orientierung des Gattes, den die beiden (104)-O- und (014)-O-Teilflächen bilden bestimmt werden. Die dritte Teilfläche (113)-O zeigt eine komplizierte Rekonstruktion (Reiter 1995). Um zu ergründen ob diese Rekonstruktion auch auf einer Cu(113)-Oberfläche entsteht, wurde ein Cu(113)-Einkristall nach der Adsorption von Sauerstoff untersucht. An der Cu(119)-Oberfläche soll gezeigt werden, welchen Einfluß die makroskopische Orientierung der Oberfläche relativ zum Grat auf die Facettierung hat.

Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einfluß der Stufendichte, bzw. der Terrassenbreite auf die Dynamik von reinen Kupfervizinalflächen und auf die Adsorption von Sauerstoff untersucht werden. Daraus lassen sich die nun folgenden konkreten Aufgaben für die Cu(113)- und die Cu(119)-Oberfläche ableiten. Für diese Untersuchungen sind insbesondere die beiden Methoden RTM und ISS geeignet. Die ISS bietet die Möglichkeit, direkt im Ortsraum Informationen über die Struktur, das temperaturabhängige Verhalten und die Zusammensetzung der Oberfläche zu erhalten, während die RTM ergänzend hierzu Informationen über die lokale atomare geometrische Struktur liefert.

Aufgabenstellung

1. Untersuchung der geometrischen Struktur der Cu(113)- und der Cu(119)-Oberfläche.
2. Analyse der Stufendynamik, um die Energie E_a zur Erzeugung einer Kinke für monoatomare Stufen an der Cu(119)-Oberfläche und für Doppelstufen an der Cu(113)-Oberfläche ermitteln zu können.
3. Untersuchung der Wechselwirkung zwischen benachbarten monoatomaren Stufen auf der Cu(119)-Oberfläche. Sie wird durch die Größe A beschrieben.
4. Welche Aussagen können über den Rauigkeitsübergang für Cu(119) z. B. aus den ISS-Messungen gemachten werden?
5. Untersuchung einer etwaigen Facettierung und Rekonstruktion der Cu(119)-Oberfläche bei Adsorption von Sauerstoff.
6. Verifikation der Rekonstruktion der (113)-O-Facette der Cu(115)-Oberfläche nach Sauerstoffadsorption an der Cu(113)-Oberfläche.

2 Meßprinzipien

In dieser Arbeit werden Ortsraummethoden zur Charakterisierung von einkristallinen Oberflächen herangezogen. Hierbei ist besonders von Bedeutung, daß mit der Ionen-Streu-Spektroskopie (ISS), die Zusammensetzung und die über einen größeren Bereich gemittelte Struktur bestimmt werden kann. Die Raster-Tunnel-Mikroskopie (RTM) liefert zusätzliche Informationen. Anhand von Aufnahmen mit atomarer Auflösung wird direkt ein nicht gemitteltes Abbild der Oberfläche aufgezeichnet und daraus ihre lokale geometrische Struktur bestimmt. Zusätzlich lassen sich aus den RTM-Bildern die stabilisierenden Mechanismen und die zugehörigen Größen, die die Wechselwirkung zwischen benachbarten Stufen beschreiben, bestimmen. In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen der gewählten Meßprinzipien erläutert. Die beiden Meßmethoden werden im folgenden beschrieben.

2.1 Ionenstreu spektroskopie

Im Falle der Streuung niederenergetischer Ionen (0,1 bis 10 keV) an Oberflächen wird mit einem monoenergetischen und massenselektierten parallelen Edelgas- oder Alkaliionenstrahl eine Oberfläche unter dem Einfallswinkel ψ und dem Azimutwinkel φ beschossen. Der Einfallswinkel wird relativ zur Oberfläche festgelegt, siehe Abbildung 2.1 (Niehus 1992).

Mit einem elektrostatischen Analysator, der nur Ionen nachweisen kann, werden die unter dem Streuwinkel ϑ gestreuten Ionen energieselektiv gemessen (Taglauer 1996). Auf diese Weise können die Winkel- und Energieverteilungen der gestreuten Ionen bestimmt werden. Beispielsweise werden bei Einfallswinkelspektren = Impact-Collision-ISS (ICISS) rückgestreute Ionen bei festem Streuwinkel ϑ und fester Energie E_f in Abhängigkeit vom Einfallswinkel gemessen (Aono *et al.* 1981).

Die Ionen werden an der Oberfläche gestreut und nicht gebeugt, weil die De-Broglie Wellenlänge der einfallenden Ionen mit ca. 10^{-3} Å um Größenordnungen kleiner ist als typische Gitterabstände, die im Bereich einiger Å liegen. Daher liegt die Information über die Zusammensetzung und die kristallographische Struktur der Oberfläche direkt im Ortsraum vor. Die Energieverteilung der elastisch gestreuten Ionen läßt sich im einfachsten Fall rein klassisch durch das Zweierstoßmodell beschreiben, wobei Impuls- und Energieerhaltung gelten. Es wird ein Projektilion mit der Masse m_p und Energie E_0 unter dem Einfallswinkel ψ auf ein Targetatom mit der Masse m_t , das als ruhend angenommen wird, geschossen. Nach dem Stoß verläßt das Ion die Probenoberfläche unter dem Streuwinkel ϑ mit einer geringeren Energie

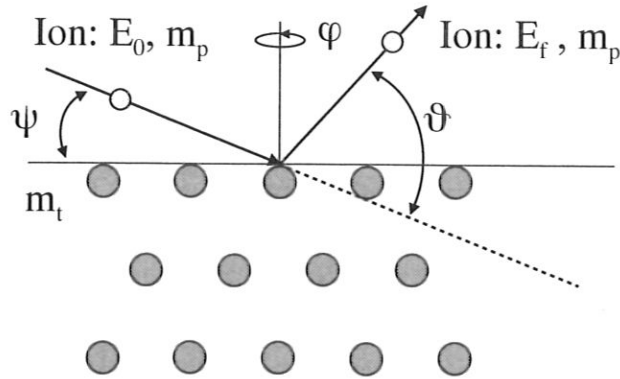


Abbildung 2.1: Definition der Streugeometrie nach Niehus (1992).

E_f , die folgendermaßen berechnet wird (Taglauer 1991):

$$E_f = \left[\frac{\cos \vartheta \pm \sqrt{m^2 - \sin^2 \vartheta}}{1 + m} \right]^2 \cdot E_0 = f(\vartheta, m) \cdot E_0, \quad (2.1)$$

mit: $m = \frac{m_t}{m_p}$. Aufgrund der Massenabhängigkeit der Energie E_f nach dem Stoß ist die ISS elementspezifisch (siehe Abschnitt 2.1.2). Sie erlaubt es somit, die chemische Zusammensetzung der Oberfläche zu analysieren, bzw deren Reinheit zu überprüfen (Taglauer 1996). Das reine Signal wird verbreitert durch die Unschärfe, die beim Stoß durch thermische Schwingungen der Targetatome verursacht wird (Hulpke 1975), durch die Energieverteilung, die bei der Erzeugung der Projektile in der Ionenquelle auftritt, durch die apparative Auflösung des Energieanalysators (Grundner *et al.* 1973) und durch die Isotopenverteilung des Probenmaterials.

Im Idealfall kollidiert ein einfallendes Ion mit einem Targetatom. Das hier vorgestellte binäre Stoßmodell berücksichtigt nicht, daß in einer Festkörperoberfläche die Atome eine geometrische Anordnung besitzen. An dichtgepackten Atomketten sind Mehrfachstreueignisse möglich. Unter einigen Geometrien ist es möglich, daß das einfallende Ion mit zwei oder mehreren Targetatomen wechselwirkt. Man spricht dann vom Doppel-, bzw. Mehrfachstoß, (Niehus *et al.* 1993). Die Energie E_f , die ein rückgestreutes Ion nach einem Doppelstoß noch aufweist, ist höher als die Energie eines Ions, das unter gleichem Streuwinkel nur einen Stoßpartner hatte. Dies liegt daran, daß der Gesamtstreuwinkel ϑ in beiden Fällen gleich groß ist, aber beim Mehrfachstoß mehrere Streueignisse mit kleineren Streuwinkeln ϑ_j stattfinden. Das entspricht einer höheren Energie E_{fj} für jedes Einzelstreueignis der Mehrfachstreuung. Die Energie des Ions nach einem Mehrfachstoß läßt sich folgendermaßen berechnen (Taglauer 1991):

$$E_f = E_0 \cdot \prod_j f(\vartheta_j, m), \quad (2.2)$$

$$\vartheta = \sum_j \vartheta_j. \quad (2.3)$$

Von einem symmetrischen Doppelstoß spricht man, wenn $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta/2$ ist. Ein unsymmetrischer Doppelstoß liegt bei allen anderen Kombinationen $\vartheta_1 + \vartheta_2 = \vartheta$ vor. Der Unterschied in der Energie zum Einfachstoß ist beim symmetrischen Doppelstoß maximal, alle anderen liegen zwischen diesen beiden Energiewerten.

Edelgas- und Alkaliionen haben für die benutzten Energien große Streuquerschnitte, d. h. nur die an den obersten Atomlagen gestreuten Ionen tragen zum Meßsignal bei. Eine starke Neutralisation der Edelgasionen führt zu einer Reduktion des Meßsignals und somit können mit einem elektrostatischen Energieanalysator mehrfach gestreute und dabei neutralisierte Ionen nicht detektiert werden. Nur ein Teil, der an der Oberfläche gestreuten Teilchen überlebt als Ion mit positiver Ladung. Dieser Anteil wird mit der Überlebenswahrscheinlichkeit P_i beschrieben. Er beträgt für Edelgasionen nur einige wenige Prozent bei an der obersten Atomlage gestreuten Teilchen und einige Promille für Teilchen, die in tieferen Lagen dem Streuprozeß unterliegen (Taglauer *et al.* 1980). Deshalb ist die Ionenstreuung mit diesen Ionenarten sensitiv auf die oberste Atomlage. Bei Alkaliionen ist P_i etwa 50-100 % (Taglauer 1985), d.h. auch Ionen, die in tieferen Lagen gestreut werden, tragen zum Meßsignal bei. (Taglauer 1991, Niehus und Spitzl 1991, Niehus 1992, Niehus *et al.* 1993, Taglauer 1997)

2.1.1 Schattenkegelkonzept

Im Fall des harten Kugelpotentials schießt man mit einer leichten Kugel auf eine zweite ruhende und schwerere Kugel. Die erste kann nicht in einen zylindrischen Raum mit Radius der ruhenden Kugel hinter ihr eindringen. Dieser Raum hinter der zweiten Kugel wird von ihr selbst abgeschattet.

In dem Fall, daß ein geladenes Ion auf ein ruhendes Atom geschossen wird, verändert sich die Form des Schatten zu einem Paraboloiden, weil es zu einer abstoßenden Wechselwirkung zwischen Ion und Atom kommt. Das Wechselwirkungspotential ist ein abgeschirmtes Coulombpotential (Fauster *et al.* 1987, Taglauer 1991). Der sich dadurch ergebende Bereich hinter dem ruhenden Targetatom wird Schattenkegel genannt. Er liegt mit der Symmetrieachse parallel zur Ioneneinfallrichtung. Man muß sich um jedes Targetatom einen solchen Schattenkegel für die einfallenden Ionen denken. Durch Änderung des Einfallswinkels ändert man auch die Ausrichtung des Schattenkegels, seine Form bleibt jedoch erhalten. Variiert man den Einfallswinkel von 0° bis 90° so entspricht das einer Drehung des Schattenkegels von parallel zur Oberfläche bis senkrecht dazu, d. h. er dreht sich langsam aus der Oberfläche in den Festkörper hinein. Dadurch wird nach und nach die Streuung an Atomen der ersten Lage und später an Atomen in tieferen Lagen möglich, siehe auch Abschnitt 4.1.1.2. Eine Folge der Abschattung ist die Erhöhung des Teilchenflusses auf dem Schattenkegelrand, man

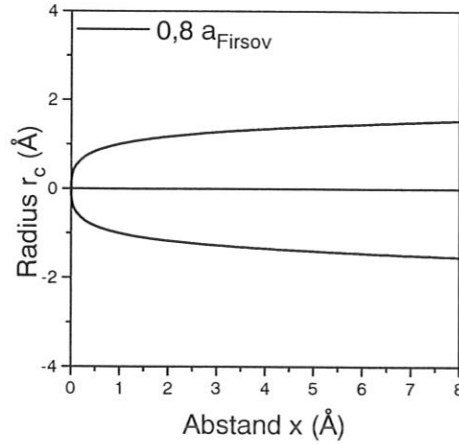


Abbildung 2.2: Berechneter Schattenkegel von 1,5 keV Na^+ -Ionen an einem Kupferatom nach Gleichung 2.4.

nennt dies Fokussierung. Die aus dem abgeschatteten Bereich verdrängten Ionentrajektorien konzentrieren sich wegen des Coulombpotentials auf dem Rand (Aono *et al.* 1981). Der Schattenkegel hat eine parabolische rotationssymmetrische Form. Seine Größe wird beschrieben durch den Radius r_c des Schnittkreises im Abstand x vom Zentrum des Paraboloiden, siehe Abbildung 2.3. Der Radius ist eine Funktion der kinetischen Energie des Projektilions und des Wechselwirkungspotentials. Eine gute Abschätzung für r_c ist die von Oen (1983) entwickelte Formel. Zugrunde gelegt wurde hier das um eine spezielle Form der Abschirmung erweiterte Coulombpotential, das Thomas-Fermi-Moliere-Potential, mit der Firsov'schen Abschirmlänge a_F (Fauster 1988),

$$r_c = 2\sqrt{\frac{Z_t Z_p e^2 x}{E_0}} \begin{cases} 1,0 - 0,12 \cdot \alpha + 0,01 \cdot \alpha^2 & 0 \leq \alpha \leq 4,5 \\ 0,924 - 0,182 \cdot \ln \alpha + 0,00008 \cdot \alpha & 4,5 \leq \alpha \leq 100 \end{cases} \quad (2.4)$$

mit:

$$\alpha = \frac{2\sqrt{\frac{Z_t Z_p e^2 d}{E_0}}}{\xi a_F}, \quad (2.5)$$

und:

$$a_F = 0,4685 \left(\sqrt{Z_t} + \sqrt{Z_p} \right)^{-\frac{2}{3}}, \quad (2.6)$$

mit:

x - Abstand vom Zentrum,

Z_t - Kernladungszahl des Targetatoms,

Z_p - Kernladungszahl des Projektils,

E_0 - Energie des einfallenden Ions,

ξ - experimentell ermittelter Faktor meist 0,8 oder 0,9.

Mit Hilfe des Schattenkegelkonzepts ist es möglich die kristallographische Struktur der Einkristalloberfläche zu charakterisieren. Die beiden wichtigsten Verfahren werden nun im Anschluß erläutert.

2.1.1.1 Azimutspektren

In der verwendeten Apparatur ALI, siehe Abschnitt 3.2.1, ist es möglich unter streifendem Einfall und in Vorwärtsrichtung gestreute Ionen zu beobachten. Der kleinste in der Apparatur mögliche Streuwinkel ist 38° . Unter diesen Bedingungen ist diese Methode sensitiv auf die geometrische Struktur der Atome in der ersten Lage. Variiert man bei festem Streuwinkel $\vartheta = 38^\circ$, festem Einfallswinkel $\psi = 8^\circ$ und fester Energie E_f den Azimut, so erhält man ein Azimutspektrum. Ein für Vizinalflächen typisches Spektrum ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Mit Azimutspektren mißt man die langreichweitige Ordnung und Struktur einer einkristallinen Festkörperoberfläche.

Charakteristisch für diese Art der Messung ist, daß die unter kleinem Winkel einfallenden Ionen entlang dichtgepackter Atomreihen mit Kleinwinkelstreuung geführt werden und in Spiegelsymmetrie, also unter Einfallswinkel = Ausfallswinkel die Oberfläche wieder verlassen. Dieser Effekt wird „Oberflächenchanneling“ genannt (Niehus *et al.* 1993). Liegt eine Störung der Atomreihen vor, bzw. schießt man in beliebiger Richtung auf die Oberfläche, so werden die Ionen in alle Raumwinkel gestreut und nicht nur unter $\vartheta = 2\psi$, wie beim „Channeling“. Ist der Energieanalysator unter größeren Streuwinkeln positioniert, so erhält man immer dann ein Minimum im Spektrum, wenn man parallel dichtgepackter Atomreihen, dies ist gleichbedeutend mit niedrig indizierten kristallographischen Richtungen, schießt. Das „Channeling“ läßt sich mit Hilfe des Schattenkegelkonzepts beschreiben. Aufgrund des Fokussierungseffekts bei streifendem Einfall können geladene Teilchen entlang kristallographisch determinierter halboffener Kanäle geführt werden und diese nur wieder spiegelsymmetrisch verlassen (Derks 1990).

Bei Streuung entlang der Stufenkanten der Cu(119)-Oberfläche sollte bei einem starren Gitter kein Ion detektiert werden, weil die Stufenkanten erstens dichtgepackt sind, sie verlaufen parallel zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung, zweitens an den Stufen keine Kinken vorkommen und drittens keine thermischen Schwingungen, die ein Herausragen der Atome aus der dichtgepackten Kette verursachen, vorhanden sind. Es liegt in diesem Idealfall keinerlei Störung der Kanäle vor, so daß auch keine Ionen in beliebige Raumwinkel gestreut werden können. Aufgrund von Kristallbaufehlern ist dies in der Realität nicht der Fall. Für höhere Temperaturen wird das Minimum zudem durch den Beitrag der thermisch schwingenden Atome und der thermisch aktivierten Kinken geschwächt (Derks 1990, Liegl 1992). Man kann direkt aus der Änderung des Minimums mit der Proben temperatur die Zunahme der Defektdichte bestimmen. Jedoch ist eine Trennung bezüglich der einzelnen Defekte nicht möglich, da die Effekte einander

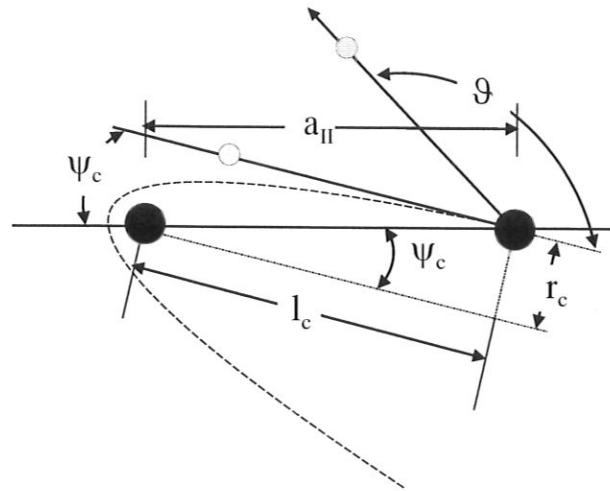


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des kritischen Winkels ψ_c , nach Aono *et al.* (1981).

überlagert sind.

2.1.1.2 ICISS-Spektren

Anhand von Impact-Collision-ISS-Spektren (ICISS), bestimmt man die kurzreichweitige Ordnung, insbesondere die nächsten Nachbarabstände entlang ausgewählter azimuthaler Richtungen. Unter Rückstreubedingungen bei einem Streuwinkel von z. B. $\vartheta = 145^\circ$, bei einem festen Azimutwinkel φ und bei einer festen Energie E_f wird nur der Einfallswinkel ψ variiert, um ein ICISS-Spektrum zu bekommen. Man kann auf diese Weise an der Cu(119)-Oberfläche den Abstand $a_{||}$ zwischen zwei entlang des Azimuts $\varphi \approx 0^\circ$ (entspricht der $[1\bar{1}0]$ -Richtung) benachbarten Atomen bestimmen.

Variiert man den Einfallswinkel ψ , so dreht man langsam den Schattenkegel, siehe Abbildung 2.3. Bei sehr kleinen Einfallswinkeln liegt das benachbarte Atom der Oberfläche im Schattenkegel des ersten Atoms, es wird abgeschattet. Ab einem kritischen Winkel ψ_c wird das Nachbaratom vom Schattenkegelrand und somit von den Ionen getroffen. Es trägt nun zum Streusignal bei. Die sich aus der Geometrie des Schattenkegels ergebenden Bedingungen sind (Aono *et al.* 1981):

$$r_c = a_{||} \sin \psi_c \quad \text{sowie} \quad l_c = a_{||} \cos \psi_c \quad (2.7)$$

Zudem kommt es aufgrund der Fokussierung am Schattenkegelrand zu einer Überhöhung des Signals, wenn das nächste Nachbaratom im Abstand $a_{||}$ getroffen wird. Wird der Einfallswinkel weiter vergrößert, so überstreicht der Schattenkegelrand das zweite Atom. Es kommt zu einer Abnahme des Signals, das nicht vollständig auf Null zurückgeht, denn nun tragen alle für die Ionen zugänglichen Atome in der obersten Atomlage zum Gesamtsignal bei. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird $\xi = 0,8$ (Fauster *et al.* 1988) verwendet und ψ_c im Maximum

bestimmt. Die Anpassung des gesamten Spektrums an einen gerechneten Verlauf erhöht die Genauigkeit mit der ψ_c bestimmt werden kann (Daley *et al.* 1989). Es wird sich zeigen, daß beide Methoden übereinstimmende Ergebnisse liefern.

Bei sehr großen Einfallswinkeln ist auch die Streuung an Atomen in der zweiten Lage möglich. Wegen der Fokussierung kommt es hier zu einem weiteren Maximum im Signal. Dies ist aber nur möglich, wenn die Ionen, die in tieferen Lagen gestreut werden, nicht neutralisiert werden, dies gilt für Alkaliionen. Ionen, die in der zweiten Lage gestreut werden, können nur dann vom Energieanalysator registriert werden, wenn sie auf dem Weg aus dem Festkörper nicht von Atomen der obersten Lage abgeschattet werden (Daley *et al.* 1989). Der Schattenkegel liegt am Atom der ersten Lage und verdrängt die in der zweiten Lage gestreuten Ionen, sie werden nicht in Richtung des Analysators gestreut.

Für den Fall einer gestuften Oberfläche besteht die Möglichkeit die Dichte der Defekte in Abhängigkeit von der Temperatur der Probe entlang der Richtung der Stufenkanten zu bestimmen. Mit zunehmender Temperatur sollten hier entsprechend mehr Streuereignisse gemessen werden. Die thermische Schwingungen und die thermisch aktivierten Kinken machen sich in den ICISS-Spektren folgendermaßen bemerkbar:

1. Das Maximum der ersten Lage wird für steigende Temperaturen breiter. Die Flanke des ersten Maximums wird zu kleineren Einfallswinkeln hin für steigende Temperaturen flacher. In erster Linie wird dies von den thermischen Schwingungen der Oberflächena-tome verursacht (Fauster *et al.* 1987).
2. Die Position dieses Maximums verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu kleineren kritischen Winkeln ψ_c (Dürr 1990).
3. In der verbotenen Zone, für $\psi < 60\% \psi_c$ erhöht sich die Intensität mit zunehmender Temperatur (Niehus 1992).

Die Analyse-methode ist unter streifendem Einfall, bei sehr kleinen Einfallswinkeln im Bereich $< 60\% \psi_c$ („verbotene Zone“), geeignet, um die Dichte von Defekten zu bestimmen. Die „verbotene Zone“ ist der Bereich in den eigentlich kein Ion gestreut werden sollte, durch Defekte und durch thermische Schwingungen der Targetatome kommt es dennoch zu Streuereignissen (Niehus 1992).

2.1.2 Streuintensität

Die bei einer festen Streugeometrie gewonnenen Energiespektren weisen, je nach Anzahl der verschiedenen Stoßpartner in der Oberfläche, mehrere Maxima auf. Mit dem binären Stoßmodell läßt sich deren theoretische Position nach Gleichung 2.1 berechnen. Die absolut gemessene

Streuintensität I_i positiver Ionen, der zu den einzelnen Massen m_i gehörigen Maxima wird durch mehrere Faktoren beeinflusst (Taglauer 1996):

$$I_i = I_0 N_i \frac{d\sigma_i}{d\Omega} \Delta\Omega P_i \tilde{T}, \quad (2.8)$$

mit:

I_0 - der primäre Ionenstrom,

N_i - die Dichte der Atome i der Masse m_i in der Oberfläche,

$\frac{d\sigma_i}{d\Omega}$ - der differentielle Streuquerschnitt,

$\Delta\Omega$ - der vom Detektor erfaßte Raumwinkel,

P_i - die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit,

\tilde{T} - die Transmission der Apparatur.

Aufgrund des Problems, daß sich die meisten dieser Größen nicht exakt quantifizieren lassen (Niehus 1992) werden für mehrkomponentige Oberflächen Bezugsmessungen an den jeweiligen Reinstflächen, meist polykristallin, unter identischen Bedingungen durchgeführt, d. h. in derselben Apparatur mit gleicher Ionenquelle und gleichem Analysator. Die dadurch erhaltene Sensitivität der gewählten Ionensorte kann dann dazu verwendet werden, die Zusammensetzung des mehrkomponentigen Systems quantitativ zu analysieren.

2.2 Rastertunnelmikroskopie

Anfang der achtziger Jahre wurde diese Meßmethode zur Aufklärung der elektronischen und geometrischen Struktur von leitenden Oberflächen von Binnig und Rohrer (Binnig *et al.* 1982, 1983) vorgestellt. Heute ist die Rastertunnelmikroskopie (RTM) eine etablierte Methode um Oberflächen hinsichtlich ihrer atomaren Struktur zu untersuchen. (Hansma 1987, Tsukada *et al.* 1991, Stroscio und Kaiser 1993, Bai 1995)

2.2.1 Das Meßprinzip

Bei der RTM wird ein Ausschnitt aus einer Probenoberfläche abgerastert. Mit Hilfe piezoelektrischer Stellelemente wird eine feine Wolframspitze, deren unterstes Ende einen Verrundungsradius von ca. $R \approx 100 \text{ \AA}$ aufweist, auf $r_a \approx 10 \text{ \AA}$ an eine Metalloberfläche angenähert, siehe Abbildung 2.4. In diesem Abstand können Elektronen von der Spitze in die Probe oder umgekehrt tunneln. Legt man eine Spannung U_T zwischen Probe und Spitze an, so fließt bei einem Abstand r_a ein konstanter Tunnelstrom I_T (Hansma 1987). Um ein Abbild der Oberfläche zu messen wird die Spitze lateral über die Oberfläche gerastert. Dies wird durch Verbiegen des Piezos, der die Tunnelspitze trägt, erreicht.

Der Tunnelstrom I_T wird mit Hilfe einer Rückkopplung über die Höhe auf einen konstanten Wert geregelt (Konstantstrommodus). Sollte er sich im Vergleich zum vorgegebenen Wert

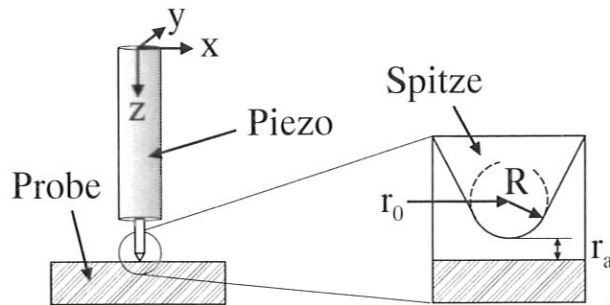


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Arbeitsweise eines Rastertunnelmikroskops und des Abstandes r_a zwischen Spitze und Probe. R ist der Verrundungsradius der Spitze (Tersoff und Hamann 1983).

ändern, so wird über den Regelkreis der Sollwert wieder eingestellt. Die Korrektur von I_T entspricht aufgrund der Abstandsabhängigkeit des Tunnelstromes einer Änderung von r_a , die Spitze wird mittels des Piezos entweder weggezogen von der Oberfläche oder näher hingefahren. Im vom Rechner aufgezeichneten Bild wird diese Korrektur des Abstandes r_a als Grauwerte dargestellt (Hansma 1987), wobei in den in der Arbeit vorgestellten Messungen ein hoher Grauwert (hell) einem großen Abstand zwischen Spitze und Oberfläche entspricht. Es wird die Kontur = Topographie der Oberfläche aufgezeichnet. Mit einem Verrundungsradius $R \approx 100 \text{ \AA}$ der Spitze, der durch den Herstellungsprozess bedingt ist, siehe Abschnitt 3.2.2.1, ließe sich keine atomare Auflösung erreichen, möglich wird dies durch sogenannte Minispitzen, die aus einigen wenigen Atomen unten an dieser Kugelfläche hängend bestehen (Bai 1995). Die Minispitzen können zum einen bei einem Kontakt von Probe und Spitze oder zum anderen durch Fluktuationen des aufgesammelten Materials entstehen. Deshalb ist auch zu erwarten, daß die Spitze an ihrem untersten Ende aus Kupferatomen besteht. Die Qualität der RTM-Aufnahmen hängt vollkommen von dem Zustand der Spitze ab. Durch Konditionieren der Spitze mittels kleiner Spannungspulse im 0,01 - 4,5 V-Bereich kann der Kontrast meist erheblich verbessert werden. Auch das Aufsammeln von Adsorbaten aus dem Vakuum kann spontan den Kontrast positiv oder negativ ändern.

Im besonderen Fall des in dieser Arbeit verwendeten Rastertunnelmikroskops vom Typ Beetle (Besocke 1987), siehe Abschnitt 3.2.2, wird im normalen Betriebsmodus des konstanten Tunnelstromes ein in x analog differenziertes Bild aufgenommen, das relative Höheninformation enthält. Die zugehörigen Linienprofile sind deshalb in Grauwerten angegeben, nicht in \AA . Dies gilt auch für Aufnahmen, bei denen nur der analoge Rampenabzug eingeschaltet war. Es ist möglich, die elektronische Differentiation oder den elektronischen Rampenabzug auszuschalten, nur ist es dann nicht mehr so einfach eine Aufnahme zu machen, da keine automatische Neigungskorrektur mehr erfolgt. Es ließ sich trotzdem realisieren einige gute Aufnahmen zu messen, so daß man daraus absolute Höhenwerte in \AA erhält. Die differenzierten Bilder eignen

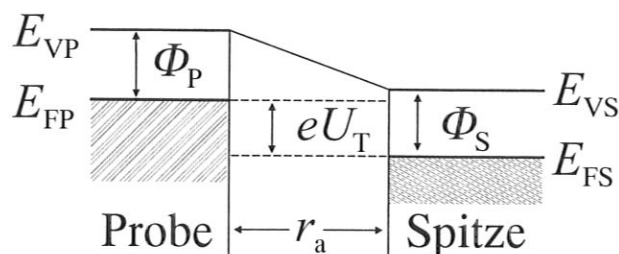


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Potentiale beim Tunneln von Elektronen von der Probe in die Spitze (Tsukada *et al.* 1991). Mit: E_{Fi} - Fermienergie der Elektroden, E_{Vi} - Vakuumniveau, $i = s, p$, $\Phi = \Phi_S = \Phi_P$ - Austrittsarbeit, sie wurde für beide Elektroden gleich hoch angesetzt, U_T - Tunnelspannung.

sich sehr gut, wie in Kapitel 4 noch gezeigt wird, um Stufenpositionen zu bestimmen und weitergehende Analysen durchführen zu können.

2.2.2 Kontrastmechanismus

Die grundsätzlichen Eigenschaften des Tunnelprozesses, insbesondere der Abbildungs- und Kontrastmechanismus, lassen sich auf den eindimensionalen Fall reduzieren. Um dies beschreiben zu können, ist in Abbildung 2.5 das eindimensionale Bändermodell dargestellt. Elektronen mit einer kinetischen Energie E können durch eine Potentialbarriere tunneln. Dies erlaubt ihnen die quantenmechanische endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit Ψ_e außerhalb des Festkörpers, die mit dem Abstand r_a näherungsweise exponentiell abfällt. Bringt man zwei Elektroden, im Fall der RTM Spitze und Probe, so nah zusammen, daß sich die jeweiligen Wellenfunktionen überlappen, also in einem Bereich von ca. 5 bis 15 Å, so tunneln Elektronen von einem Festkörper in den anderen durch die dazwischenliegende Vakuumbarriere der Breite r_a (Tsukada *et al.* 1991).

Durch die angelegte Spannung U_T zwischen den beiden Elektroden können Elektronen aus besetzten Zuständen der negativen Seite (Probe) aus dem Energieintervall eU_T unterhalb des Fermineaus E_F in entsprechende unbesetzte Zustände der positiven Elektrode (Spitze) tunneln. Es fließt ein meßbarer Tunnelstrom I_T in der Größe von einigen nA (Tersoff und Hamann 1983). Die üblicherweise verwendete Spannung U_T liegt im Bereich von einigen hundert mV.

Der Tunnelstrom ist exponentiell vom Abstand r_a abhängig (Hansma 1987), so daß z. B. eine Änderung in r_a um 1 Å den Strom I_T um eine Größenordnung ändert (Binnig *et al.* 1982),

$$I_T \propto U_T \cdot e^{-\kappa \cdot \sqrt{\Phi} \cdot r_a}, \quad (2.9)$$

mit:

U_T - Tunnelspannung,

$\kappa = \frac{\sqrt{2 \cdot m \cdot \Phi}}{\hbar}$ - inverse Abklinglänge,
 Φ - Barrierenhöhe - Austrittsarbeit,
 r_a - Abstand zwischen Spitze und Probe.

Deshalb ist die RTM so hervorragend geeignet die atomare Struktur von Oberflächen zu untersuchen. In der Literatur gibt es einige Ansätze um den Tunnelprozeß mit Hinblick auf die atomare Auflösung für die RTM zu beschreiben. Für die Interpretation der Aufnahmen ist der Kontrastmechanismus entscheidend. Es würde zu weit führen, hier die verschiedenen theoretischen Modelle im Detail zu diskutieren, deshalb werden nur die Aussagen, die Tersoff und Hamann (1983, 1985) im Rahmen ihrer Beschreibung des Tunnelprozesses machen, kurz aufgezeigt. Die Abhängigkeit des Tunnelstroms I_T vom Abstand r_a der beiden Elektroden ist nach Tersoff und Hamann (1985) mit der Bardeenschen Näherung (Bardeen 1960):

$$I_T \propto U_T \cdot e^{2\kappa R} \cdot \rho(r_0, E_F), \quad (2.10)$$

mit:

R - Verrundungsradius,

E_F - Fermienergie,

$\rho(r_0, E_F)$ - lokale Zustandsdichte der Oberfläche bei E_F am Ort r_0 ,

r_0 - Ort der Spitze über der Probe.

Damit ist der gemessene Tunnelstrom direkt mit den elektronischen Zuständen aus dem Intervall eU_T verknüpft. Das heißt, für kleine Tunnelspannungen wird bei konstantem Tunnelstrom das Höhenprofil einer Fläche mit konstanter Zustandsdichte gemessen (Tersoff und Hamann 1985). Die Zustände liegen am Fermienergielevel.

Da die Kontraste in den Aufnahmen auf diese Weise zustande kommen, kann man nicht jedem lokalen relativen Maximum eine Atomposition zuordnen. Dies wäre nur in dem Fall möglich, wenn von einer s-Wellenfunktion der Probenatome in eine s-Wellenfunktion des Atoms der Spitze getunnelt würde, denn nur diese sind am Ort des Atomkerns lokalisiert. Die Realität ist sehr viel komplizierter, so daß man nur durch einen Vergleich mit aufwendigen numerischen Modellrechnungen bestimmen kann, was man abgebildet hat. Solche Rechnungen sind bisher nur für geometrisch einfache Oberflächen realisiert worden. Dies bedeutet für die in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen, daß man nur die Periodizitäten der Oberflächen und ihre Struktur bestimmen kann, aber nicht, daß jedem relativen Maximum eine Atomposition zugeordnet werden kann.

Komplizierter wird die Interpretation der RTM-Aufnahmen durch ein an der Oberfläche angelagertes, beziehungsweise eingebautes Adsorbat, da dieses durch die chemische Bindung mit den Atomen der Oberfläche die elektronische Struktur der Oberfläche verändert. Beispiele hierzu sind Sauerstoff auf Kupferoberflächen (Chua *et al.* 1989, Wintterlin *et al.* 1991, Besenbacher *et al.* 1992, Ruan *et al.* 1993, Reiter 1995, Buisset *et al.* 1996) und Sauerstoff auf Nickeloberflächen (Kopatzki und Behm 1991, Jensen *et al.* 1990b). Es zeigte sich, daß durch

die Elektronegativität der Sauerstoffatome, diese als dunkle Stellen zwischen den Nickel-, bzw. Kupferatomen abgebildet werden.

Die Korrugation ist das Auf und Ab einer Fläche mit konstanter Zustandsdichte $\rho(E)$. In den RTM-Aufnahmen mit atomarer Auflösung äußert sich dies im maximalen Kontrast in z bzw. in dem maximalen Höhenunterschied zwischen hellen und dunklen Stellen. Somit ist die Korrugation der mittlere maximale Höhenunterschied zwischen hellen und dunklen Stellen innerhalb einer Aufnahme, sie wird in Å angegeben. Da von Aufnahme zu Aufnahme die Tunnelparameter und damit der Kontrast variieren, kann man die Korrugation von sauberer mit sauerstoffbedeckter Oberfläche nicht vergleichen. Die Position des Sauerstoffs kann nicht über den Kontrast bestimmt werden.

3 Probenpräparation und experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden die verwendeten Apparaturen beschrieben, die Probenpräparation und die Spitzenherstellung erläutert. Da alle Proben, zwei verschieden orientierte Kupfereinkristalle, gleich präpariert wurden, wird zunächst erläutert wie sie bearbeitet wurden, um die Messungen, die in Kapiteln 4 und 5 vorgestellt werden, durchführen zu können. Danach werden die beiden Apparaturen ALI und SORBAS beschrieben. Mit ALI wurden die ISS-Messungen durchgeführt und in SORBAS ist das Rastertunnelmikroskop eingebaut.

3.1 Probenpräparation

Bei der verwendeten Cu(119)-Probe handelt es sich um einen kommerziell erhältlichen Kupfereinkristall mit einer Reinheit von 99,99%. Er wurde von der Firma Mateck in Jülich bezogen. Mit Hilfe von Funkenätzen, mechanischen Polituren und einer ständigen Kontrolle der Orientierung durch Laue-Aufnahmen, wurde die gewünschte Orientierung (119) mit einer Genauigkeit von $< 0,5^\circ$ erreicht.

Der Cu(113)-Kristall wurde mir freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. Fauster von der Uni Erlangen-Nürnberg zur Verfügung gestellt. In LEED-Untersuchungen wurde gezeigt, daß der Kristall (113) orientiert ist (Thomann 1995).

Die Qualität der Oberflächen beider Kristalle wurde vor dem Einbau mit einem Lichtmikroskop untersucht, so daß ausgeschlossen werden konnte, daß makroskopische Defekte die Analyse mit der RTM unmöglich machen. Auf den Kupfereinkristallen konnte mit Hilfe von Polarisationsfiltern eine Welligkeit in der Größenordnung einiger $10 \mu\text{m}$ beobachtet werden. Ob die Kristalle auf atomarer und mesoskopischer Skala für die Messungen geeignet sind, ließ sich erst nach Einbau in die Ultrahochvakuum-Kammer der Apparatur SORBAS und anschließender Messung bestimmen. Wie in Kapitel 4 zu sehen, waren beide Kristalle geeignet, um mit der RTM an ihnen zu messen.

Im Ultrahochvakuum (UHV) wurden beide Kristalle in beiden Apparaturen identisch präpariert. Die Reinigung der Proben im UHV wurde folgendermaßen durchgeführt (Algra 1981, Sotto 1992, Liegl 1992, Reiter 1995, Giesen 1997):

1. Die Probe wurde für ca. 30 min auf einer Temperatur von ca. 400°C gehalten.

2. Mit 500 eV Argonionen wurde unter 35° Einfallswinkel die Oberfläche mit einem Ionenstrom von einigen μA für die Dauer von ca. einer Stunde zerstäubt. Dies beseitigte die Verunreinigungen, die an der Oberfläche angelagert waren.
3. Zum Schluß der Präparation wurde die Probe auf 200°C geheizt, um die durch das Zerstäuben erzeugten Defekte wieder auszuheilen. Die Dauer dieser Heizperiode war mindestens eine halbe Stunde, um eine glatte Oberfläche zu erzeugen. Wie es sich im RTM zeigte ergaben kürzere Heizphasen eine größere Rauigkeit.
4. Danach kühlte die Probe auf Raumtemperatur ab, bevor sie zum Rastertunnelmikroskop transferiert wurde.

Auf die Reinigung der Proben mit einem Argon-Wasserstoff-Gasgemisch wie es von Giesen *et al.* (1992) beschrieben wurde, konnte aufgrund der Erfahrungen aus der Ionenstreuung verzichtet werden. Dort zeigte es sich, daß die Proben mit den oben erwähnten Schritten von allen Verunreinigungen, insbesondere Sauerstoff, Schwefel und Kohlenstoff befreit werden. In der Ionenstreuung waren keine zu den jeweiligen Massen zugehörigen Maxima mehr meßbar, das entspricht einer Reinheit der Oberfläche von mindestens ca. 0,5% einer Monolage. Bei einer Ausheiltemperatur von 200°C trat auch keine Segregation von Schwefel auf, so daß in jedem Fall die Proben für die Untersuchungen als sauber betrachtet werden konnten.

3.2 Experimenteller Aufbau

3.2.1 Apparatur ALI

ALI ist eine Abkürzung für die ursprünglich vorhandenen Analysemethoden mit A für Augerelektronenspektroskopie (AES), L für Low-Energy-Electron-Diffraction (LEED) und I für ISS. Die ISS-Messungen am Cu(119)-Einkristall wurden in dieser Apparatur durchgeführt. Es war möglich alle Winkel, Streuwinkel ϑ , Einfallswinkel ψ und Azimutwinkel φ , zu variieren. Dadurch konnte eine genaue Charakterisierung der Struktur der Oberfläche vorgenommen werden. Beim Aufnehmen der Einfallswinkel- und der Azimutwinkelspektren konnten die zu variierenden Winkel mit einer Genauigkeit von ca. 1° ein gestellt werden. Die Genauigkeit der jeweils festgewählten Winkel betrug $0,1^\circ$.

Es war möglich, den Azimutwinkel φ um mehr als 85° zu ändern. Auf der Rückseite der Probe ist die [110]-Richtung, die senkrecht zu den Stufenkanten verläuft, markiert. Es wurde versucht, die Probe optimal einzubauen, so daß die Richtung parallel zu den Stufenkanten bei etwa $\varphi = 0^\circ$ liegt und bei $\varphi = 85^\circ$ der Ionenstrahl nahezu senkrecht zu den Stufen auf die Oberfläche trifft. Der Einfallswinkel konnte von Null bis 80° , in den möglichen azimutalen Positionen variiert werden. Hingegen war der Streuwinkel nur von $\vartheta = 38^\circ$ bis 145° verstellbar.

Die Appartur ist bimodular aufgebaut, wobei sich in der Hauptkammer die Analyseeinheiten, sowie eine Druckmeßröhre befinden. Die Ionenquelle, die mit einer eigenen Pumpstufe versehen ist, ist nur über einen kleinen Flansch mit der Hauptkammer verbunden. Es wurde eine zusätzliche Ionenzerstäubungskanone in der Hauptkammer montiert, um die Probe mit Argonionen reinigen zu können.

Die Temperatur der Probe wurde mit zwei Thermoelementen, Typ Ni/Cr/Ni, gemessen, sie waren etwa 3-5 mm oberhalb und unterhalb der Probe angebracht und hatten direkten Kontakt zu dem Träger auf dem die Probe befestigt war, aber keinen Kontakt mit der Probe selbst. Der Fehler dieser Thermoelemente an sich ist bei 700 K ca. 1 – 1,5%. Aufgrund der Anordnung der Thermoelemente kommt es eher zu einem Fehler von ca. 2 – 3% bei $T = 700$ K (Schömann 1994).

Die verwendete Ionenquelle, mit einem Magneten zur Massenseparation des Ionenstrahls, geht auf Grundner *et al.* (1973) zurück. Sie kann auch zum Zerstäuben der Oberfläche benutzt werden, da mit 1 keV Neonionen genügend hohe Ströme im nA-Bereich möglich sind. Zudem kann durch das Reinigen der Probe mit der Ionenquelle gleichzeitig die Reinheit der Probe anhand von Energiespektren überprüft werden. Das Reinigen der Probe dauerte mit Neonionen allerdings etwa dreimal so lang wie mit 0,5 keV Argonionen, etwa jeweils eineinhalb bis zwei Stunden.

In der Ionenquelle werden aus dem eingelassenen Gas Ionen erzeugt und mit der angelegten Spannung U_B beschleunigt. Je nach Gasart war aber die tatsächliche Energie der Ionen etwas kleiner als eU_B . Dies liegt daran, daß der Erzeugungsort der meisten Ionen nicht genau zu der Spannung U_B gehört, sondern zu niedrigeren Spannungen (Grundner *et al.* 1973). Für 1,5 keV Natriumionen betrug diese Abweichung 50 V, die durch eine Erhöhung von U_B kompensiert werden konnte. Bei 1,97 keV Heliumionen waren es fast 100 V, so daß die tatsächliche Energie E_0 der Ionen vor dem Stoß 1,87 keV betrug.

Typische Arbeitsdrücke in der Hauptkammer (HK) waren vor der Probenpräparation $p_{HK} = 1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Während des Zerstäubens der Oberfläche stieg der Druck auf $p_{HK} \approx 10^{-8}$ mbar. Bei der Analyse der Oberfläche mit Heliumionen herrschte ein Druck von $p_{HK} \approx 5 \cdot 10^{-8}$ mbar. In der Ionenquelle (IQ) selbst betrug der Druck $p_{IQ} \approx 5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Im Fall von Natriumionen kam es durch deren Erzeugung in der Ionenquelle nicht zu einem Druckanstieg in der Hauptkammer. Der Druck von $p_{HK} \approx 10^{-10}$ mbar konnte nach Beendigung der Ionenstreuexperimente innerhalb von ca. 15 Minuten wieder erreicht werden.

Für die Analyse der Bedeckung der Cu(119)-Oberfläche wurde das Adsorbatgas Sauerstoff über ein Dosierventil aus einem Gasvorrat direkt vom oberen Deckel in die Hauptkammer eingelassen. Der Druck wurde am unteren Ende des Topfes der Hauptkammer mit einer Ionisationsdruckmeßröhre gemessen. Da die Pumpen bei diesem Experiment nicht ausgeschaltet wurden, konnte das Gas bei konstantem Druck im Durchfluß angeboten werden. Die verwen-

deten Röhren sind auf Stickstoff geeicht deshalb muß der gemessene Druck mit einem Faktor 1,5 multipliziert werden, um den für reines Sauerstoffgas richtigen Druck zu erhalten. Auch die Gasaufzehrung und die dadurch hervorgerufene Pumpwirkung durch die Druckmeßröhre selbst verursachen einen Fehler von bis zu 10 % (Trendelenburg 1963).

3.2.2 Apparatur SORBAS

Die seit den siebziger Jahren existierende Apparatur SORBAS (Taglauer *et al.* 1975) wurde von Herrn Reiter in Zusammenarbeit mit den Herren Taglauer und Schuster umgebaut, so daß sie nun über ein sehr gut funktionierendes Raster-Tunnel-Mikroskop verfügt. Erhalten blieben von dem vorherigen Aufbau eine Ionenquelle, ohne Magnet zur Massenseparation, ein Massenspektrometer und ein Manipulator zur Probenpräparation (Reiter 1995).

Die Temperatur der Probe konnte am Präparationsmanipulator mit einem Infrarotpyrometer gemessen werden, da wegen des Probentransfers vom Mikroskop zum Präparationsmanipulator und zurück keine dauerhafte Verbindung zwischen Probenhalter und Manipulator sinnvoll ist. Es wurde ein Beetle-Rastertunnelmikroskop mit Trägheitsantrieb eingebaut (Besocke 1987). Dieses Raumtemperatur-Rastertunnelmikroskop eignet sich unter UHV-Bedingungen hervorragend, um die atomare Struktur einer Oberfläche aufzuklären, da es eine sehr gute, durch den mechanischen Aufbau erreichte, Driftkompensation besitzt.

Die Arbeitsdrücke in der Apparatur waren vor Beginn der Probenreinigung und während der RTM-Messungen im Bereich von ca. $p \approx 1 \cdot 10^{-10}$ mbar, so daß unter vergleichbaren Bedingungen die Oberfläche mit den jeweiligen Methoden analysiert wurde.

Der Einlaß des Adsorbatgases Sauerstoff erfolgte direkt in die Kammer über eine dünne Gaszuleitung und ein Dosierventil aus einer Glasflasche heraus, die als Behälter für den Sauerstoff diente. Da während des Gasangebots eine der Ionenzerstäuberpumpen eingeschaltet blieb, wurde das Gas im Durchfluß bei konstantem Druck angeboten. Der Druck wurde auch in dieser Apparatur mit Ionisationsdruckmeßröhren gemessen, siehe Abschnitt 3.2.1.

Das Rastertunnelmikroskop wurde anhand von Stufen auf der Si(111)7 × 7-Oberfläche kalibriert bezüglich der lateralen Abstände und der Höhe. Es ergab sich für die lateralen Werte ein Fehler von $\pm 0,15$ Å, und für die Höhenangaben von $\pm 0,01$ Å.

3.2.2.1 Tunnelspitzen

Die verwendeten Wolfram-Tunnelspitzen wurden durch elektrochemisches Gleichstromätzen in zweimolarer KOH-Lauge aus 25 µm dicken 99,95% reinen Drähten der Firma Goodfellow erzeugt. Geätzt wurden die Spitzen nach einem Verfahren von Tsong (1993):

1. Die KOH-Lauge wird zusammen mit der negativen Gegenelektrode aus Wolframblech in ein Becherglas gegeben. Zur Beobachtung des Ätzprozesses wird eine Stereolupe

so anbracht, daß man von unten auf die Elektrolytoberfläche schaut und der ca. 4mm weit hineinragende Wolframdraht (positive Elektrode) scharf abgebildet wird. Die Ausdünnung des Drahtes findet hauptsächlich an der Kapillare statt, die sich am Draht bildet.

2. Zu Beginn des Ätzprozesse wird der Draht mit einer Spannung von 8 V auf die Hälfte seines Durchmessers ausgedünnt, dies dauert etwa 6 min. Nach Abschalten der Spannung wird der Draht um ca. 0,5 mm aus der Elektrolytoberfläche herausgezogen, so daß sich die gewünschte spitzzulaufende konische Form der Spitze ergibt. Sie sollte sehr hohe Resonanzfrequenzen im Bereich von einigen 100 kHz aufweisen, um eine resonante Anregung der Spitze während des Rastern zu vermeiden.
3. Nun wird mit 4 V weitergeätzt, bis der Draht fast durchgetrennt ist.
4. Kurz vor dem Herunterfallen des Gegenstücks zur Spitze wird die Spannung langsam auf 1 V heruntergefahren, um zu vermeiden, daß beim Ablösen des Gegenstückes die Spitze zu stark abgerundet wird.
5. Mit dem Ablösen des Gegenstückes wird sofort die Spannung abgeschaltet, um ein weiteres Ätzen des verbliebenen Wolframdrahtes zu vermeiden. Je länger es dauert bis die Spannung abgeschaltet wird, desto größer ist der Verrundungsradius der Spitze und desto schlechter ist sie.
6. Das an einer Klemmpinzette befestigte Stück Draht wird nun aus dem Elektrolyten herausgezogen und im Lichtmikroskop untersucht. Die Spitze sollte bei 320 facher Vergrößerung (16fach Objektiv) spitz zulaufen und nicht rund sein (Melmed 1991).
7. Nach dem Abschneiden eines ca. 5mm langen Drahtstückes mit Hilfe eines gehärteten Seitenschneiders, um ein Ausfransen des Drahtes zu vermeiden, wird die Spitze ins Rastertunnelmikroskop eingebaut. Sollte der Draht dennoch am spitzenfreien Ende ausfransen, so muß er dort vorsichtig mit Schmirgelpapier abgerundet werden, damit der Draht ohne große Kraft aufzuwenden in dem Spitzenpiezo befestigt werden kann. Dies ist notwendig, um den spröden Piezo nicht zu zerbrechen. Der Wolframdraht sollte aber mit einer leichten Spannung eingebaut werden, damit er nicht in den Piezo hineinrutscht, das läßt sich durch Verbiegen des Drahtes erreichen.

Durch das Herstellen der Spitzen an Luft sind diese zunächst mit einer dünnen Oxidschicht überzogen (Garnaes *et al.* 1990). Dies ist ungünstig, wenn man atomare Auflösung erreichen will, da die Oxidschicht eine schlechte Auflösung und einen instabilen Tunnelstrom verursacht. Deshalb muß man die Spitze im Vakuum konditionieren. Am einfachsten geschieht dies durch wiederholtes Aufnehmen von Tunnelbildern, durch leichtes Aufsetzen der Spitze auf die Probe oder durch Auslösen von 0,01 - 4,5 V großen einige μ s dauernden Spannungspulsen

während der Aufnahme eines Bildes. Dadurch wird zum einen die Oxidschicht am untersten Ende der Spitze abgetragen und zum anderen die Spitze mit einer Kupferschicht überzogen. Der Zustand der Spitze und die Wahl geeigneter Tunnelparameter ermöglichen nun RTM-Aufnahmen mit atomarer Auflösung. Je kleiner der Tunnelwiderstand, desto kleiner ist der Abstand r_a zwischen Spitze und Probe. An der Elektronik des Rastertunnelmikroskops lassen sich der Tunnelstrom, die Tunnelspannung, der Integral- und der Proportionalteil der Rückkopplungsschleife, der Kontrast und die Helligkeit einstellen. Alle diese Werte beeinflussen die Qualität der RTM-Aufnahme während der Messung, sie sind hinterher im Rahmen der Datenverarbeitung nur bedingt veränderbar. Wenn im weiteren Verlauf der Arbeit von gut geeigneten Tunnelparametern die Rede ist, so sind immer alle sechs Variablen gemeint, die bei jeder Messung neu abgestimmt werden müssen, weil der Zustand der Spitze sich ständig ändert.

4 Messungen an sauberen Vizinalflächen

Dieses Kapitel ist in drei große Abschnitte unterteilt. Zunächst wird anhand von ISS-Messungen die Struktur der Cu(119)-Oberfläche aufgeklärt und ihr thermisches Verhalten beschrieben. Danach folgen die RTM-Messungen, an Cu(119) und Cu(113), sowie jeweils die Auswertung der Meßergebnisse bezüglich der Stufen-Stufen-Wechselwirkung.

4.1 Ionenstreupektroskopie an der Cu(119)-Oberfläche

Mit Hilfe von ISS-Messungen, wird im ersten Teil dieses Abschnitts die geometrische Struktur der Kupfervizinalfläche Cu(119) bei Raumtemperatur aufgeklärt. Im zweiten Teil wird gezeigt, wie sich die Probe bei erhöhter Proben temperatur verhält. Die Sauberkeit der Probe wurde während des Reinigens anhand von Energiespektren überprüft und nur bei einem reinen Kupfersignal wurde mit der Untersuchung der Probe begonnen, siehe auch Abschnitt 3.1.

4.1.1 Struktur

Im folgenden werden zunächst anhand von Azimutspektren die langreichweitige Ordnung und die Struktur bestimmt, sowie mit ICISS-Spektren der nächste Nachbarabstand entlang der Stufenkante.

4.1.1.1 Azimutspektren

Schießt man mit leichten Ionen, wie z.B. Helium, unter streifendem Einfall auf eine Einkristalloberfläche wie in Abschnitt 2.1.1.1 beschrieben, so erhält man das Spektrum, das in Abbildung 4.1, dargestellt ist. Diese Analyse methode liefert ein Bild über die langreichweitige Ordnung der Kristalloberfläche. In dieser Abbildung ist das gemessene Spektrum einer Simulation gegenübergestellt. Ein Vergleich des gemessenen mit einem Spektrum, das mit dem Simulationsprogramm MARLOWE berechnet wurde, zeigt eine gute Übereinstimmung in der Position der Minima, die zu den eingetragenen Richtungen gehören. Im Gesamtverlauf unterscheiden sich die Spektren allerdings deutlich, da bei der Simulation keine thermischen Schwingungen berücksichtigt wurden. MARLOWE wurde von Robinson und Torrens (1974)

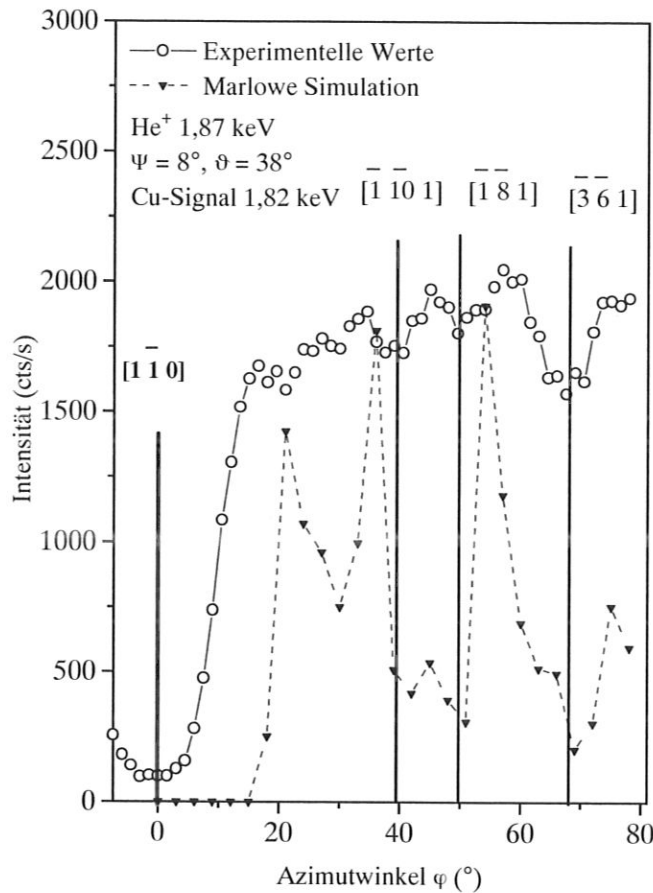


Abbildung 4.1: Azimutsppektrum der sauberen Cu(119)-Oberfläche: $\psi = 8^\circ$, $\vartheta = 38^\circ$; Vergleich von Experiment und MARLOWE-Simulation, die mit einem starren Gitter berechnet wurde.

entwickelt. Es kann auch dazu verwendet werden, ISS-Spektren zu simulieren. Es basiert darauf, daß für jedes einfallende Ion die individuelle Trajektorie berechnet wird. Die Streuprozesse werden dreidimensional simuliert. Die Neutralisation der Ionen durch die Wechselwirkung mit Oberflächenatomen wird nicht berücksichtigt. Auch dies führt bei Heliumionen, die an der Oberfläche stark neutralisiert werden dazu, daß das berechnete Spektrum einen etwas anderen Gesamtverlauf hat, die Position der Minima wird hierdurch nicht beeinflusst.

Das abgebildete simulierte Spektrum ist mit der Struktur, wie in Abbildung 4.2 zu sehen, und mit einem starren Gitter berechnet worden, d. h. der Einfluß der thermischen Schwingungen der Atome wurde nicht berücksichtigt. Es wurde mit einem starren Gitter berechnet, weil die Oberflächen-Debye-Temperatur Θ_D für Cu(119) nicht bekannt ist. Für das Volumen gibt Kittel (1979) 343 K an. In der Literatur gibt es bisher nur wenige Werte z. B. für Cu(001) mit 192 K senkrecht und 292 K parallel zur Oberfläche (Jackson 1974), sowie für Cu(115) mit 220 K (Liegl 1992). Das der Struktur zugehörige Azimutsppektrum kann man mit einem starren Gitter berechnen, weil sich durch die thermischen Schwingungen weit

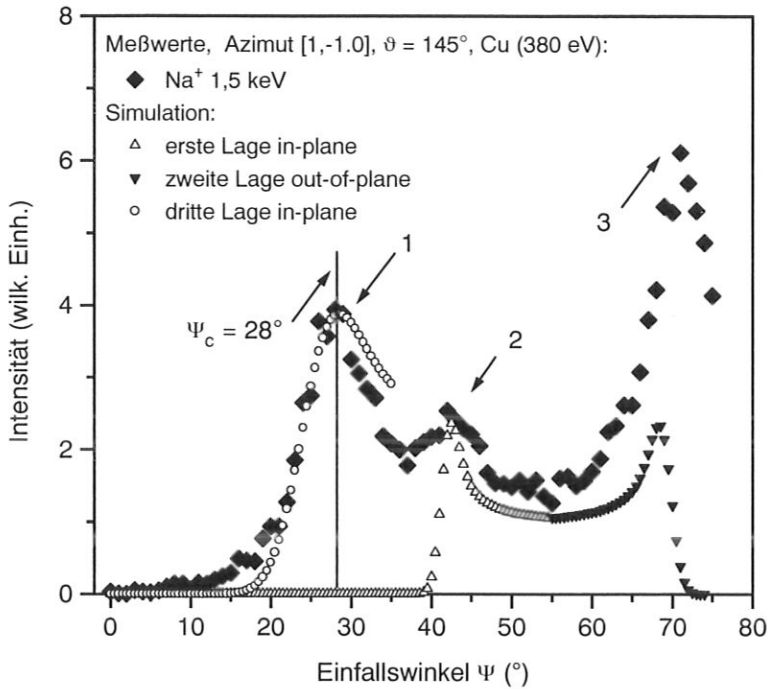


Abbildung 4.3: Vergleich des Cu-Signal ICISS-Spektrums für die Cu(119)-Oberfläche bei $T = 296$ K und $E_f = 380$ eV parallel zur Stufenkantenrichtung $[1\bar{1}0]$ mit Rechnungen nach Daley *et al.* (1989). Markiert sind die drei Maxima 1, 2 und 3, die in Abbildung 4.4 erklärt werden.

immer durch Stufenkantenatome verläuft, schließt mit der $[1\bar{1}0]$ -Richtung den Winkel $\phi \approx 65^\circ$ ein. Bei diesem Winkel ist auch im Spektrum in Abbildung 4.1 ein Minimum zu erkennen. Auf dieselbe Art und Weise ordnet man den beiden anderen Minima $[\bar{1}\bar{1}0\ 1]$ und $[\bar{1}\bar{1}81]$ ihre Richtungen zu. Diese hier eingetragenen Richtungen kommen nur auf der Cu(119)-Oberfläche vor, womit die Struktur dieser Probe eindeutig charakterisiert ist.

Somit ist die Oberfläche eindeutig als im Mittel (119) orientiert bestimmt worden. Kennzeichnend für diese Oberfläche ist, daß sie Stufen mit einem mittleren Abstand $d = 11,68$ Å aufweist. Über diese Analyse kann indirekt, durch die Simulation und die Zuordnung der Minima zu bestimmten Richtungen, der mittlere Stufenabstand bestimmt werden.

4.1.1.2 ICISS-Spektren

Nachdem mit dem Azimutspektrum die Oberflächenstruktur der Probe bestimmt wurde, kann nun mit ICISS die kurzreichweitige Ordnung, insbesondere der nächste Nachbarabstand a_{\parallel} entlang der Stufenkantenrichtung $[1\bar{1}0]$, siehe Abbildung 4.2, experimentell bestimmt werden. Entlang des vorgewählten Azimuts wurden Natriumionen mit 1,5 keV auf die Probenoberfläche geschossen und unter dem Streuwinkel $\vartheta = 145^\circ$ detektiert. Es wurde das in Abbildung 4.3 dargestellte Einfallswinkelspektrum aufgenommen. Zum Vergleich mit dem

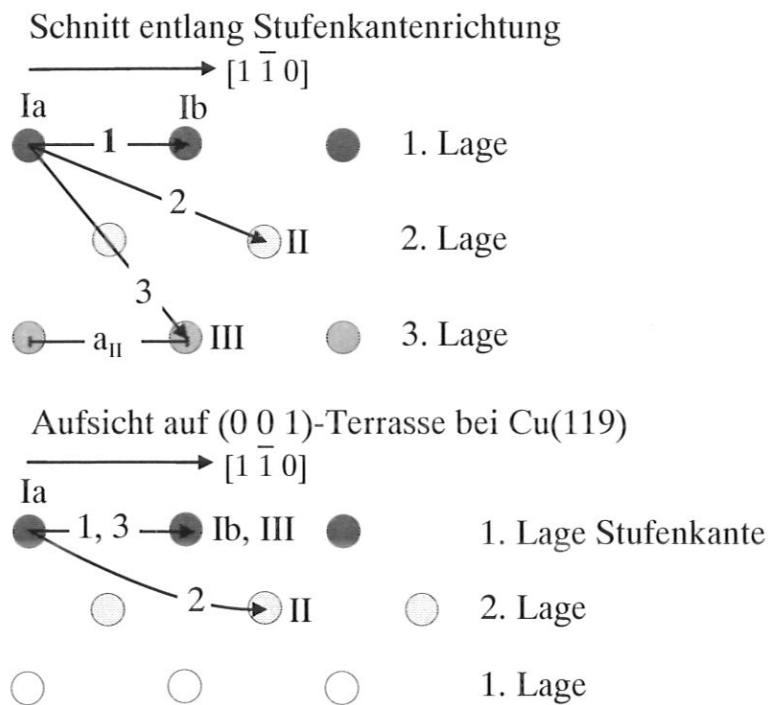


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Streuereignisse zu den jeweiligen Maxima 1,2 und 3 in Abbildung 4.3 in einem Kugelmodell.

gemessenen Spektrum sind die nach Daley *et al.* (1989) berechneten Beiträge, die zu den gemessenen Maxima 1, 2 und 3 gehören dargestellt. In der Berechnung werden zunächst verschiedene einzelne Streuprozesse simuliert und dann aus den Einzelprozessen das Gesamtspektrum zusammengesetzt (Daley *et al.* 1989).

In Abbildung 4.4 sind die Streuprozesse, die zu den drei Maxima gehören, erklärt. Trifft der Rand des Schattenkegels des Atoms Ia das Atom Ib, so kommt es aufgrund der Fokussierung zu dem Maximum 1 in Abbildung 4.3. Dabei handelt es sich um in-plane Streuung in der ersten Lage. In-plane bedeutet, daß das Atom mit dem Schattenkegel Ia und das Atom Ib, an dem gestreut wird, in der Einfallsebene des Ions liegen. Wird der Einfallswinkel weiter erhöht, so können die einfallenden Ionen auch an Atomen der zweiten Lage gestreut werden. Der Schattenkegel ist dreidimensional und somit ist eine Fokussierung auf Atome außerhalb der Einfallsebene des Ions möglich. Dadurch kommt das Maximum 2 zustande.

Die erste und die zweite Atomlage sind um einen halben Abstand $a_{||}/2 = 1,28 \text{ \AA}$ und $a_{\perp}/2 = 1,28 \text{ \AA}$ gegeneinander versetzt, siehe Abbildung 4.2. Bei noch größeren Einfallswinkeln kann es auch zu Streuereignissen in der dritten Lage kommen. Das Maximum 3 setzt sich aus mehreren Beiträgen aus der dritten Lage zusammen, wobei in den Abbildungen 4.3 und 4.4 der Einfachheit halber jeweils nur ein Fall eingetragen ist.

In der Modellrechnung wurde für die oberste Atomlage eine mittlere Schwingungsamplitude von $\sigma = 0,3 \text{ \AA}$ angenommen. Dies entspricht $4 \cdot \sigma_{RT}$ mit $\sigma_{RT} = 0,075 \text{ \AA}$ bei 296 K mit der Debye-Temperatur des Volumens $\Theta_D = 343 \text{ K}$ (Kittel 1979, Henzler und Göpel 1994). In der Rechnung nach Daley *et al.* (1989) haben die thermischen Schwingungen nur einen Einfluß auf die Form des Spektrums, je größer σ , desto weicher der Kurvenverlauf. Die Maxima werden breiter, aber ihre Position ändert sich nicht. Es spielt in dieser Rechnung für die Lage der Maxima keine Rolle welche Debye-Temperatur, bzw. welches σ angenommen wird. Mit dem verwendeten σ läßt sich der berechnete Verlauf des Maximums 1 sehr gut an die gemessene Kurve anpassen. Es zeigt sich, daß mit den angenommenen thermischen Schwingungen der obersten Atomlage die ansteigende Flanke gut wiedergegeben wird.

Im Vergleich zu dem Modell von Daley beeinflussen nach Dürr *et al.* (1991a) vor allem die vertikalen thermischen Schwingungen die Position des kritischen Winkels. Durch die mit der Temperaturerhöhung zunehmende vertikale Auslenkung der Atome aus der Oberfläche können diese früher, d. h. bei kleineren Einfallswinkeln von den einfallenden Ionen getroffen werden, damit verschiebt sich auch ψ_c zu kleineren Werten. $\psi_c(T)$ läßt sich folgendermaßen berechnen (Dürr 1990):

$$\psi_c = \psi_c(0\text{K}) - \arctan \frac{\sqrt{2} \cdot \sigma}{a_{\parallel}}, \quad (4.1)$$

mit (Niehus 1992):

$$\sigma^2 = \frac{3 \cdot \hbar^2 \cdot T}{m_T \cdot k_B \cdot \Theta_D^2}. \quad (4.2)$$

Nachdem die Maxima im Spektrum in Abbildung 4.3 jeweils einem bestimmten Streuergebnis in Abbildung 4.4 zugeordnet wurden, kann man den experimentell aus der Position des ersten Maximums ermittelten Wert des kritischen Winkels $\psi_c = 28^\circ \pm 1^\circ$ einem Abstand auf der Oberfläche zuordnen. Dies geschieht mit den Gleichungen 2.7, die in Abschnitt 2.1.1.2 vorgestellt wurden. Anhand dieser Gleichungen läßt sich der nächste Nachbarabstand $a_{\parallel} = (2,6 \pm 0,1) \text{ \AA}$ berechnen.

Unter der Annahme von $0,8 a_{\text{Firsov}}$ (a_{Firsov} -Firsov'sche Abschirmlänge) (Fauster 1988) wurde der kritische Winkel für den nächsten Nachbarabstand $a_{\parallel} = 2,56 \text{ \AA}$ berechnet. Bei $T = 0 \text{ K}$ ergibt sich $\psi_c = 30,6^\circ$. Bei $T = 296 \text{ K}$ und der Volumendebyetemperatur $\Theta_D = 343 \text{ K}$ verringert sich der Wert auf $\psi_c = 28,2^\circ$. Verwendet man zum Vergleich die Oberflächendebyetemperatur von Cu(115), $\Theta_D = 220 \text{ K}$ (Liegl 1992), so wäre $\psi_c = 26,8^\circ$. Beides stimmt mit dem an Cu(119) gemessenen Wert überein. Der experimentelle Wert hat einen Fehler von 1° in ψ , aufgrund der Winkelgenauigkeit während der Messung.

Im Vergleich zu anderen Oberflächen, wie z. B. Cu(115) (Liegl 1992), sind qualitativ deutlich weniger Streuergebnisse im verbotenen Bereich unterhalb von 60 % des kritischen Winkels gemessen worden. Das bedeutet, daß die Oberfläche parallel zur Stufenkantenrichtung $[1\bar{1}0]$ kaum Defekte aufweist.

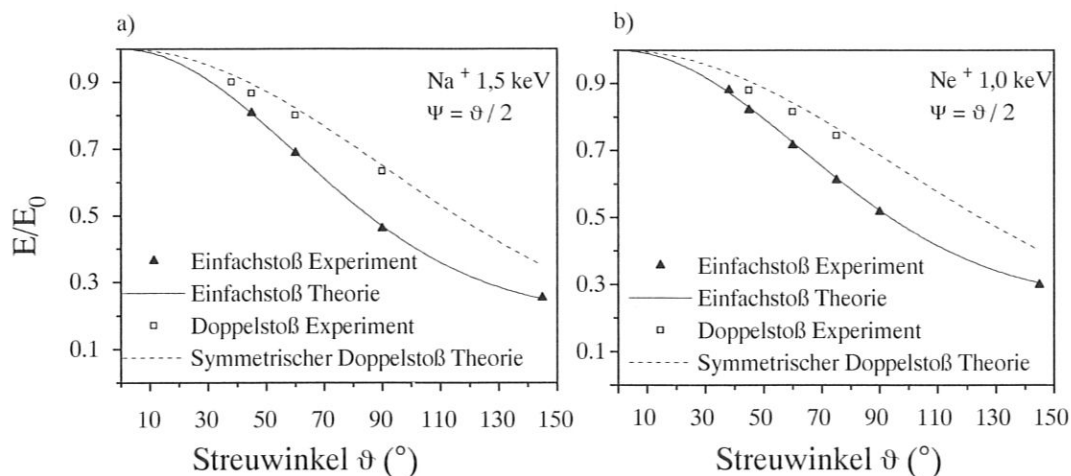


Abbildung 4.5: Verhältnis der Energien des Einfachstoßmaximums (E_{ES}) und des Doppelstoßmaximums (E_{DS}) zur ursprünglichen Ionenenergie (E_0) für a) 1,5 keV Natriumionen, und b) 1,0 keV Neonionen, die parallel zur Stufenkantenrichtung $[1\bar{1}0]$ auf die Cu(119)-Oberfläche geschossen wurden.

4.1.1.3 Mehrfachstreuung

Parallel zu der Richtung der Stufenkanten kommt es bei Natrium- und Neonionen zu Mehrfachstreuereignissen, insbesondere zur Doppelstreuung. Die Differenz der Energien $E_{ES} - E_{DS}$ bei dem Streuwinkel ϑ ist eine Funktion des Abstandes a_{\parallel} zwischen den beiden beteiligten Atomen. Um aus dem Abstand auf die Energiedifferenz bei festem Streu- und Einfallswinkel schließen zu können bedarf es aufwendiger numerischer Rechnungen (Heiland *et al.* 1976). Die beiden Abbildungen 4.5 a) und b) zeigen die Energien der Einzel- (E_{ES}) bzw. Doppelstoßmaxima (E_{DS}) bezogen auf die Ionenenergie vor dem Streuereignis (E_0) aufgetragen gegen den Streuwinkel ϑ . Der Einfallswinkel war $\psi = \vartheta/2$. Die Linien wurden für den Einfachstoß nach Gleichung 2.1, sowie für den symmetrischen Doppelstoß nach Gleichung 2.2 und 2.3 berechnet. Die experimentell ermittelten Werte für den Einfachstoß stimmen bei beiden Ionensorten sehr gut mit den berechneten Kurven überein. Die Werte aus dem Doppelstoßsignal liegen in beiden Fällen bei etwas niedrigeren Energien. Ursache hierfür ist, daß man einen unsymmetrischen Doppelstoß mit $\vartheta_1 + \vartheta_2 = \vartheta$ vorliegen hat. Um die jeweiligen Streuwinkel ϑ_1 und ϑ_2 bestimmen zu können, muß man für ein ϑ aus allen möglichen Winkelkombinationen nach Gleichung 2.3 die zugehörigen Energien berechnen. Dennoch wird die Abhängigkeit vom Streuwinkel auch durch die Annahme des symmetrischen Doppelstoßes hinreichend gut beschrieben. Es ist aus den verwendeten Gleichungen kein Rückschluß auf den Abstand der Atome entlang der Stufenkantenrichtung möglich, da in die Berechnung der Kurven mit den Gleichungen aus Abschnitt 2.1 der Abstand nicht eingeht. Das Doppelstoßmaximum trat bei 1 keV Neonionen nur entlang der dichtgepackten Richtung parallel zu den Stufenkanten auf.

4.1.2 Einfluß der Temperatur

Im vorigen Abschnitt 4.1.1 wurde bereits einige Male der Einfluß von thermischen Schwingungen auf Ionenstreuenspektren diskutiert. Hier wird etwas genauer auf die verschiedenen Temperatureinflüsse eingegangen.

Ist die Temperatur hoch genug, aber noch unterhalb der Volumenschmelztemperatur, so können die Atome an der Oberfläche eines Festkörpers aus ihren Gitterplätzen heraus gelöst werden und als Adatome auf der Oberfläche diffundieren. Liegt eine gestufte Oberfläche wie Cu(119) vor, die auch bei 0 K eine genau definierte Stufendichte aufweist, so lösen sich mit zunehmender Proben temperatur immer mehr Atome aus den Stufen heraus, es entstehen Kinken. Die Adatome diffundieren entweder entlang den Stufenkanten oder über die Terrassen. Die Temperatur, die diesen Übergang für eine Oberfläche beschreibt wird Rauigkeitstemperatur T_R genannt (Frenken *et al.* 1990). Sie ist charakteristisch für jede Oberfläche. Dieser Phasenübergang wird durch das Verschwinden der Höhen-Höhenkorrelationsfunktion, bei Oberflächen ohne Stufen (Sanders und Frenken 1992) oder der Stufen-Stufenkorrelationsfunktion, bei gestuften Oberflächen beschrieben (Reiter 1995).

Für freie Stufen beträgt $T_R = 0$ K. Für Stufen, die nur der entropischen Nichtkreuzungsbedingung unterliegen, gilt ebenfalls $T_R = 0$ K. Bei Oberflächen, wie der Cu(119), wo sich die Stufen gegenseitig beeinflussen ist $T_R \neq 0$ K. Mit zunehmendem Stufenabstand d geht sie jedoch gegen 0 K (Lapujoulade 1994). Unterhalb der Rauigkeitstemperatur treten keine Kinken auf. Oberhalb dieser Temperatur weist eine Vizinalfläche zusätzlich zu den Stufen zwei Arten von Defekten auf: Kinken und frei diffundierende Adatome. Beide Defekte weisen oberhalb von T_R dieselbe prinzipielle exponentielle Temperaturabhängigkeit auf. Mit der Ionenstreuung ist es nicht möglich die Einflüsse der beiden Defekte zu unterscheiden.

Zunächst wird im anschließenden Abschnitt 4.1.2.1 gezeigt, wie sich das Raumtemperatur Azimutspektrum ändert, wenn man die Proben temperatur erhöht. Danach wird im Abschnitt 4.1.2.2 mit Hilfe von ICISS-Spektren parallel zur Stufenkantenrichtung versucht, den Rauigkeitsübergang für die Cu(119)-Oberfläche zu bestimmen.

4.1.2.1 Azimutspektren

Die in Abbildung 4.6 dargestellten Azimutspektren bei $T = 296$ K und bei $T = 473$ K zeigen, daß auch bei erhöhter Proben temperatur die langreichweitige Ordnung der Einkristalloberfläche erhalten bleibt. Jedoch bewirkt die vergrößerte Schwingungsamplitude der Atome, daß entlang der Kanäle die Führung der Ionen mittels der Kleinwinkelstreuung („Channeling“) gestört wird. Auch die zusätzlich auftretenden thermisch aktivierten Defekte, die Kinken und Adatome, erhöhen die Anzahl der Streuereignisse in den Minima.

Dies hat zur Folge, daß die Minima bei $T = 473$ K nicht mehr so deutlich ausgeprägt sind.

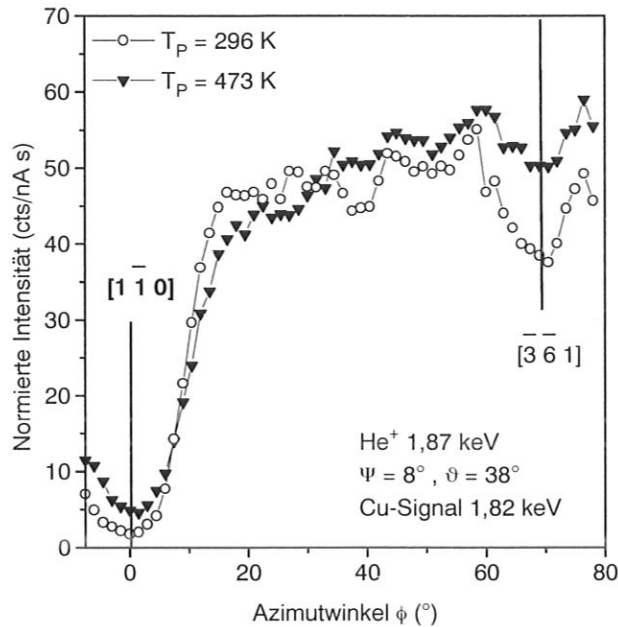


Abbildung 4.6: Einfluß thermischer Schwingungen auf das Azimutspektrum der Cu(119)-Oberfläche.

Für Kupfer ist bei Raumtemperatur die Mobilität der Atome bereits so groß, daß durch den Ionenbeschuß entstehende Defekte sofort wieder ausheilen (Lieg1 1992). Deutlich zu erkennen ist, daß das Minimum, das zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung gehört weniger stark gestört wird als das der $[\bar{3}61]$ -Richtung. Entlang der letzteren mißt man nahezu senkrecht zu den Stufenkanten. Parallel zur Richtung der Stufenkanten tragen in erster Linie vertikale Schwingungen, Kinken und Adatome zu den Streuereignissen bei, senkrecht dazu kommen jedoch noch laterale Schwingungen der Stufenkantenatome hinzu. Hiermit kann die stärkere Schwächung des Minimums entlang der $[\bar{3}61]$ -Richtung erklärt werden. Die Stufenkantenatome haben aufgrund ihrer niedrigen Koordinationszahl mit dem Wert 7 eine größere Schwingungsamplitude, als die Atome in den (001)-Terrassen mit der Koordinationszahl 8. Aus den beiden Spektren läßt sich keine Aussage über einen Rauigkeitsübergang machen. Man erkennt jedoch deutlich, daß mit zunehmender Temperatur auch die Defektdichte zunimmt.

4.1.2.2 ICISS-Spektren

In Abhängigkeit von der Temperatur wurden einige ICISS-Spektren parallel zur Stufenkantenrichtung $[1\bar{1}0]$ aufgenommen, sie sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Es wurden Natriumionen verwendet, weil sie nur schwach neutralisiert werden und daher das Maximum der ersten Lage deutlich ausgeprägt ist. Natrium lagerte sich nur in geringen Mengen auf dem Kupferkristall ab. Im Anschluß an die Messungen mit Natriumionen wurde die Probenoberfläche mit Neonionen untersucht. Es zeigte sich ein Natriummaximum im Bereich von 1 - 2 % der Höhe des

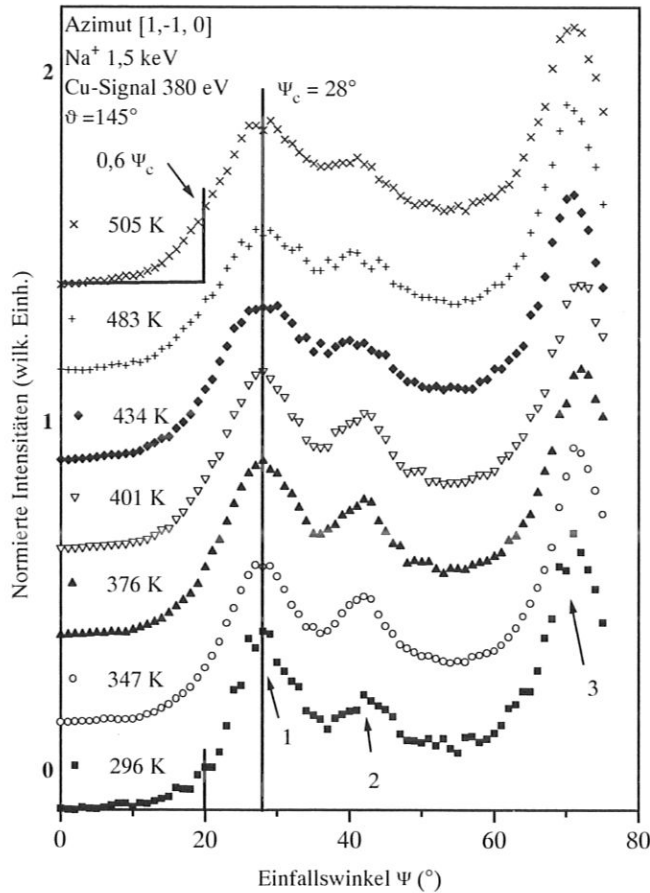


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit von ICISS-Spektren, die parallel zur Stufenkantenrichtung der Cu(119)-Oberfläche aufgenommen wurden, mit $E_f = 380$ eV und $\psi = 145^\circ$. Zur Bezeichnung der Maxima siehe Abbildung 4.3 und 4.4.

Kupfersignals. Um ein solches Signal zu erzeugen war es notwendig bei $T = 296$ K 5 - 6 Stunden mit Natriumionen auf die Oberfläche zu schießen. Die Messungen wurden an mehreren Tagen mit jeweils frisch präparierter Probe durchgeführt. Bei diesen Messungen konnte kein Probenstrom gemessen werden. Er ist bei Natrium aufgrund der geringen Neutralisation im Bereich von pA und daher in der Apparatur ALI nicht meßbar.

Um im thermischen Gleichgewicht zu messen, wurde nach jeder Temperaturänderung ca. 30 bis 40 Minuten gewartet bevor das jeweilige Spektrum aufgenommen wurde (Liegl 1992). Während dieser Zeit wurde der Natriumionenstrahl nicht auf die Probe gerichtet, bzw. die Probe aus dem Strahl gedreht, um unnötige Verunreinigungen durch Natrium zu vermeiden.

Um die Zunahme von Defekten durch die Erhöhung der Probertemperatur bestimmen zu können, mußten die Spektren normiert werden. Die ICISS-Spektren wurden auf das bei Raumtemperatur gemessene Spektrum normiert. Die integrale Intensität des Maximums Nummer

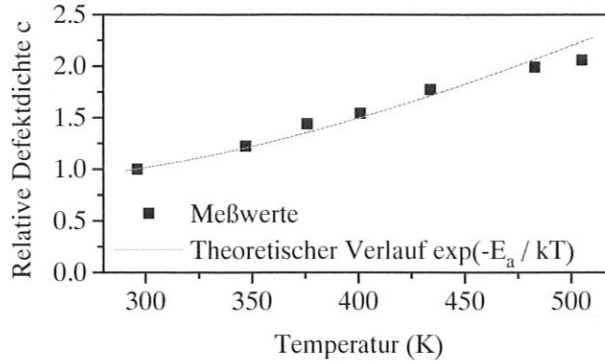


Abbildung 4.8: Zunahme der Defekte für die Cu(119)-Oberfläche entlang der Stufenkantenrichtung in der verbotenen Zone für $\psi < 20^\circ$, bezogen auf die Anzahl an Defekten bei Raumtemperatur.

$3 I_{intgr}(3, T)$, das durch Streuereignisse in der dritten Lage verursacht wird, siehe Abschnitt 4.1.1.2, wurde für jede Temperatur bestimmt. Dann wurden alle Meßwerte mit dem Wert $I_{intgr}(3, RT)$ bei Raumtemperatur (RT) normiert:

$$I_{norm}(T) = I(T) \cdot \frac{I_{intgr}(3, T)}{I_{intgr}(3, RT)}, \quad (4.3)$$

wobei $I(T)$ die ursprüngliche Intensität des gemessenen Spektrums ist. I_{norm} ist für alle Temperaturen in Abbildung 4.7 dargestellt. Diese Vorgehensweise ist sinnvoll, da durch eine Erhöhung der Proben temperatur zunächst die Atome in der obersten Lage ihre Schwingungsamplitude erheblich vergrößern, nicht jedoch die Volumenatome in der zweiten und dritten Atomlage. Die Ursache hierfür ist die niedrige Koordinationszahl der Atome der ersten Lage. In dem Temperaturbereich von 300 K bis 505 K wird angenommen, daß das Maximum 3 unabhängig von der Temperatur der Probe ist, denn nur dann ist es sinnvoll alle Spektren mit diesem Maximum zu normieren. Dabei wird vernachlässigt, daß durch größere Schwingungsamplituden in der ersten Lage die Abschattung von Streuereignissen aus der dritten Lage zunimmt. Ab einer Temperatur von 550 K setzte die Segregation von Schwefel ein. Da der Einfluß der Temperatur auf die saubere Cu(119)-Oberfläche untersucht werden sollte, wurden oberhalb von 505 K keine Spektren aufgenommen.

In Abbildung 4.7 ist der kritische Winkel $\psi_c = 28^\circ$ eingetragen. Er ändert sich in den Spektren über den gemessenen Temperaturbereich nicht. Auch theoretisch wäre mit den Gleichungen 4.1 und 4.2 in Abschnitt 4.1.1 zwischen 300 K und 500 K nur eine Änderung von $0,7^\circ$ zu erwarten, was experimentell nicht nachweisbar ist. Die Form der Spektren ändert sich im gewählten Temperaturbereich hauptsächlich im Bereich sehr kleiner Einfallswinkel unterhalb des kritischen Winkels. Das bedeutet einerseits, daß die Anzahl der thermisch verursachten Defekte zunimmt, andererseits, daß die kurzreichweitige Ordnung nicht zerstört wird. Die relative Anzahl an Defekten läßt sich mit Hilfe der in der „verbotenen Zone“ gemessenen

Streuereignisse bestimmen. In diesen Bereich können auf einer langreichweitig geordneten Oberfläche bei einem starren Gitter aufgrund der Form und Größe des Schattenkegels keine Ionen gestreut werden, siehe Abschnitt 2.1.1.2. Nur Defekte der Oberflächenstruktur führen dazu, daß trotzdem Ionen in diesen Bereich gestreut werden. Welcher Art die Defekte im Einzelnen sind, kann aus den Spektren nicht geschlossen werden. Um den Einfluß der thermischen Schwingungen zu eliminieren, wurde der berechnete Kurvenverlauf aus Abbildung 4.3 für das Maximum 1 an alle ICISS-Spektren angepaßt. Es zeigte sich, daß für die Zunahme der Defekte in der verbotenen Zone die thermischen Schwingungen keine Rolle spielen. Die hier gemessenen Defekte sind auf jedem Fall entweder Kinken oder frei diffundierende Adatome

Die auf diese Weise gemessenen relativen Defektdichten sind in Abbildung 4.8 über der Temperatur aufgetragen. Um darzustellen wieviel mehr Defekte bei der jeweiligen Temperatur auftreten, werden sie in Abbildung 4.8 bezogen auf den Wert bei 296 K dargestellt,

$$c = \frac{I_{norm-intgr}(T)}{I_{norm-intgr}(RT)}. \quad (4.4)$$

Mit: $I_{norm-intgr}$ - integrale Intensität des Bereichs von 0° bis 20° in den normierten Spektren aus Abbildung 4.7. Die relative Anzahl an Defekten nimmt exponentiell zu, sie verdoppelt sich über 200 K hinweg. Es zeichnet sich keine Temperatur aus, der man einen Rauigkeitsübergang zuordnen könnte. Dies kann daran liegen, daß alle Meßpunkte oberhalb eines möglichen Rauigkeitsübergangs liegen. Unterhalb von 300 K wurden keine Spektren gemessen, weil hier durch ioneninduziertes Herausschlagen von Kupferatomen mehr Defekte als durch thermische Anregung erzeugt werden (Liegl 1992). Bei Liegl (1992) kam es sogar zur Umkehrung, bei Temperaturen kleiner 280 K wurden durch den Ionenbeschuß deutlich mehr Defekte erzeugt, als bei höheren Temperaturen durch die thermische Anregung.

Die Wahrscheinlichkeit der Erzeugung von Adatomen und Kinken wird durch den Boltzmannfaktor $p_B \propto e^{-\frac{E_a}{kT}}$ beschrieben (Poensgen *et al.* 1992). Diese theoretische Temperaturabhängigkeit ist in Abbildung 4.8 als gepunktete Kurve eingetragen, sie beschreibt gut den Verlauf der Meßwerte, d. h. die experimentell bestimmte Zunahme der Defektdichte stimmt mit der Theorie überein.

Es wäre allein durch die thermisch erzeugten Kinken theoretisch in diesem Temperaturbereich eine Zunahme der Defektdichte um den Faktor 8,2 zu erwarten, die gemessene Zunahme beträgt aber nur 2,1. Ursache hierfür ist die gegenseitige Abschattung der Kinken bei den niedrigen Einfallswinkeln. Daher trägt nur ein Bruchteil der tatsächlich vorhandenen Kinken zum Streusignal bei. Nur dann, wenn zwei Kinken mehr als ca. 5 atomare Abstände voneinander entfernt sind, können sie nicht abgeschattet werden. Zudem spielen nur die Kinken eine Rolle deren Stirnseite in Richtung der einfallenden Ionen zeigt, d. h. die andere Hälfte der Kinken wird nicht berücksichtigt. Die Adatome hingegen unterliegen keiner Abschattung und tragen voll zum Streusignal bei.

Die gemessene Zunahme der Defektdichte steht im Einklang mit theoretischen Überlegungen. Die exponentielle Abhängigkeit der Defektdichte von der Temperatur oberhalb des Rauigkeitsübergangs schlägt Lapujoulade (1994) für das Verhalten von wechselwirkenden Stufen vor, so daß aus den Messungen $T_R \leq 296$ K geschlossen werden kann. Aufgrund des bereits beschriebenen Effekts der ioneninduzierten Defekte unterhalb der Raumtemperatur läßt sich mit der Ionenstreu-spektroskopie an Cu(119) keine Rauigkeitstemperatur bestimmen.

4.2 RTM-Messungen an der Cu(119)-Oberfläche

Im Rahmen dieses Abschnitts wird zuerst die lokale geometrische Struktur der Cu(119)-Oberfläche aufgeklärt. Im weiteren Verlauf wird mit Hilfe der noch vorzustellenden Analyse-methode gezeigt, welche Größen die Dynamik von Vizinalflächen mit ihren regelmäßigen dicht beieinander liegenden Stufen beschreiben.

4.2.1 Lokale Struktur

Nachdem in Abschnitt 4.1.1 die Struktur der Cu(119)-Oberfläche mit der ISS eindeutig charakterisiert wurde, soll hier nun die lokale geometrische Struktur mit Hilfe der RTM aufgeklärt werden. Für die ISS gilt, daß man auf der Probe in einem Bereich der Größe von etwa 1 mm^2 im Mittel die gemessene Struktur vorliegen hat. Lokal kann es durchaus zu erheblichen Abweichungen kommen. Die RTM-Aufnahmen enthalten mehr Information als mit der ISS zugänglich ist, da die RTM eine lokale Meßmethode ist und zusätzlich zur reinen Strukturinformation aufgrund der endlichen Aufnahmedauer von ca. 60 s pro Bild in den Aufnahmen eine Mischung aus räumlicher und zeitlicher Information enthalten ist. In Abbildung 4.9 ist eine RTM-Aufnahme mit atomarer Auflösung zu sehen und zwei Schnitte entlang den eingezeichneten Linien senkrecht und parallel zur Stufenkantenrichtung $[1\bar{1}0]$. Die räumliche Auflösung war $0,15 \text{ \AA}$ pro Pixel und die entsprechende zeitliche Auflösung betrug $0,2 \text{ ms}$ pro Pixel.

Sehr deutlich sind anhand des Schnittes parallel zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung Maxima zu sehen, die einen Abstand von $a_{\parallel} = (2,56 \pm 0,15) \text{ \AA}$ voneinander haben, wie dies nach dem Strukturmodell Abbildung 4.2 aus Abschnitt 4.1.1.1 zu erwarten ist. Die Korrugation, der Wertebereich in z-Richtung zwischen dem höchsten und tiefsten Punkt, entlang der Stufenkanten beträgt im Mittel $c_{\parallel} = (0,86 \pm 0,01) \text{ \AA}$. Eindeutig ist auch die Struktur der Terrassen identifizierbar. Sie entspricht der einer (001)-Ebene, deutlich wird dies an dem Abstand zweier Atomreihen auf den Terrassen von $a_{\perp} = (2,56 \pm 0,15) \text{ \AA}$.

In dem Schnitt senkrecht zu den Stufenkanten ist zudem die saubere Trennung der einzelnen Terrassen durch die Stufen erkennbar. Die Stufen weisen einen Abstand $d = (11,68 \pm 0,15) \text{ \AA}$

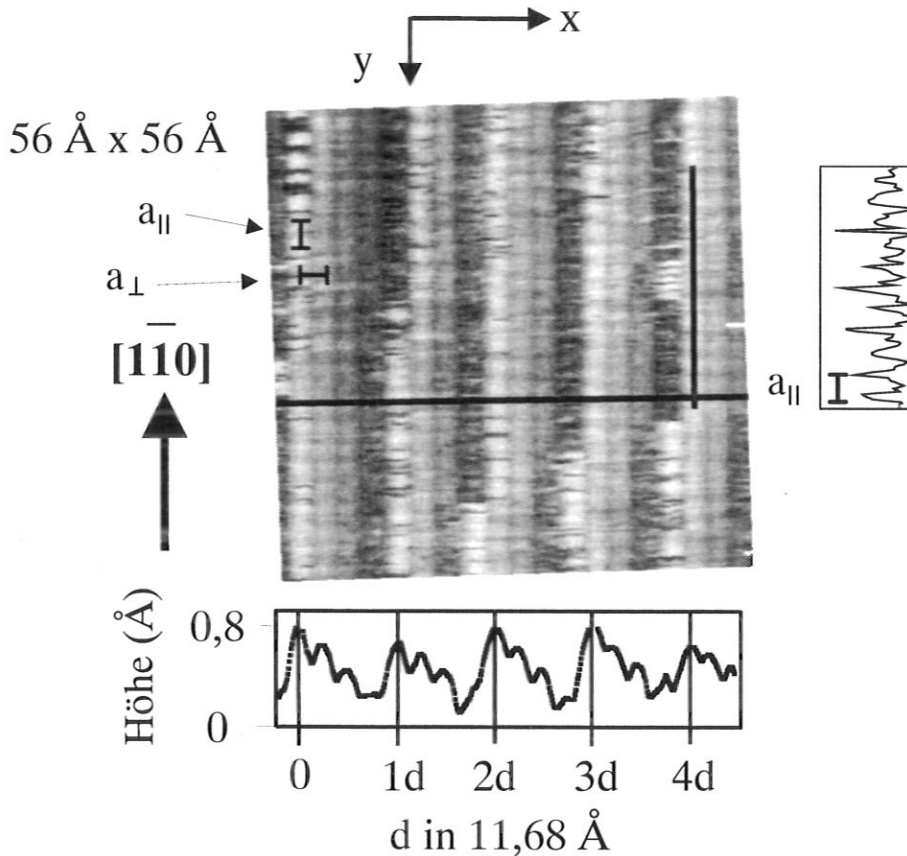


Abbildung 4.9: Undifferenzierte RTM-Aufnahme der Cu(119)-Oberfläche, Parameter: $U_T = 9,6 \text{ mV}$, $I_T = 9,0 \text{ nA}$, $R_T = 1,06 \text{ M}\Omega$, mit einem Schnitt entlang der eingezeichneten Linie senkrecht zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung und einem Schnitt entlang der eingezeichneten Linie parallel zur Stufenkante.

auf. Zur Verdeutlichung der Regelmäßigkeit des Stufenabstandes ist die x-Achse im Schnitt in Vielfache von d eingeteilt. Die zugehörige Korrugation senkrecht zu den Stufen ist mit $c_{\perp} = (0,69 \pm 0,01) \text{ \AA}$ kleiner als der Wert parallel zur Stufenkante. Dieser Wert ist auch kleiner als die vom Strukturmodell her zu erwartende rein geometrische Höhe einer monoa-tomaren Stufe $h = 1,59 \text{ \AA}$. Die Höhe kann zum einen aufgrund der runden Form der Spitze nicht abgebildet werden. Zum anderen mißt die RTM die elektronische Zustandsdichte der Oberfläche. Der Kontrast der Zustandsdichte und der rein geometrische Höhenkontrast sind auf dieser Größenskala nicht identisch. Es hängt von den vorgewählten Tunnelparametern und damit vom Abstand zwischen Probe und Spitze ab, welche Korrugation, bzw. welcher Kontrast sich einstellt.

Es ist zu erkennen, daß lokal durch die Mobilität von Atomen sich die Struktur leicht ändern kann. Es gibt sowohl breitere als auch schmalere Terrassen. Ihre Breite kann sich nur um ganzzahlige Vielfache des nächsten Nachbarabstandes $a_{\perp} = 2,56 \text{ \AA}$ ändern. Von den Kinken

können sich Atome ablösen, die dann als Adatome frei diffundieren, bis sie von einer anderen oder derselben Kinke wieder eingefangen werden (Kuipers *et al.* 1993). Die Lebensdauer einer Kinke beträgt etwa 10^{-10} s (Poensgen *et al.* 1992). Die kurze Lebensdauer der Kinken äußert sich in den RTM-Aufnahmen im Fluktuieren der Kinken. In sehr guten Aufnahmen sind die Kinken nur noch als „Fransen“ zu erkennen, das sind feine in x etwa a_{\perp} lange und in y ein Pixel breite Strukturen. Die Fransen treten immer in Rasterrichtung (x -Richtung) auf. Sie sind im Mittel $2,56 \text{ \AA}$ lang, es treten aber auch kürzere und vereinzelt längere Fransen auf. Abrupte Änderungen in y kommen dadurch zustande, daß in der Zeit $\tau_{\text{Zeile}} = 117 \text{ ms}$, die das Mikroskop für das Abtasten einer Zeile benötigt, sich die Kinke bewegt. Verbleibt die Kinke auf ihrer Position länger als die Spitze in x für ein Atom $\tau_{\text{Atom}} = 3,4 \text{ ms}$ benötigt, so wird sie als Franse abgebildet, wenn sie sich bis zur nächsten Zeile wieder wegbewegt hat. Ist die Kinke stabil im Vergleich zur Zeit, die die Spitze für einen atomaren Abstand in y braucht, so erscheint sie in ihrer korrekten Form. Die Schärfe der Fransen in y ist sehr stark abhängig vom Zustand der Spitze. Eine breite Spitze mittelt beim Rastern über mehrere Zeilen, so daß keine Fransen abgebildet werden. Zudem verhindert bereits ein leichtes Rauschen die Abbildung von Fransen.

Die Messung mit der RTM bestätigt die Ergebnisse, die mit der Ionenstreuung gewonnen wurden. Mit beiden Meßmethoden kann die Struktur entsprechend dem Strukturmodell als eine Cu(119)-Oberfläche bestimmt werden.

4.2.2 Analyse der Dynamik

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie aus den RTM-Aufnahmen die Dynamik und die sie beschreibenden Größen bestimmt werden. Zunächst werden die in der Literatur beschriebenen Modelle und die aus ihnen gezogenen Folgerungen vorgestellt, siehe Abschnitt 4.2.2.1. Danach folgen die einzelnen Messungen für Cu(119) im Detail in den Abschnitten 4.2.2.2 und 4.2.2.3.

4.2.2.1 Modellvorstellungen

Auf einer vizinalen Oberfläche kommen in regelmäßiger Folge Stufen vor. Im einfachsten Fall wird angenommen, daß sie nicht miteinander wechselwirken. Genauer: sie dürfen sich nicht überkreuzen, aber sie können sich beliebig nahe kommen. Dies entspricht einer rein entropischen Abstoßung, denn das Überkreuzen zweier Stufen würde die Entropie absenken (Joos *et al.* 1991, Bartelt *et al.* 1992, Lapujoulade 1994, Williams 1994, Barbier *et al.* 1996). Die entropische Abstoßung verbietet das Zusammenlaufen zweier Stufen, so daß sie immer auseinander gehalten werden können. Bei einer Berührung oder Kreuzung der Stufen wäre es nicht mehr möglich die Stufen zu identifizieren.

Die Dynamik einer Stufe, die der rein entropischen Abstoßung unterliegt beschreibt man mit Hilfe des eindimensionalen Modells der wechselwirkungsfreien Fermionen, die aufgrund des

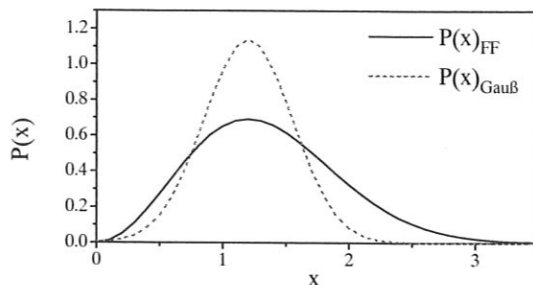


Abbildung 4.10: Vergleich der beiden Verteilungen, P_{FF} für freie Fermionen und $P_{Gauß}$ für ein harmonisches Oszillatorpotential mit abstoßender Wechselwirkung zwischen benachbarten Stufen (Joos *et al.* 1991, Williams 1994, Giesen 1997).

Pauli-Prinzip alle verschiedene Quantenzahlen aufweisen (Joos *et al.* 1991). Die Fermionen = Stufen können sich bis auf einen vorgegebenen Mindestabstand $L_c = n \cdot a_{\perp}$, mit $n = \{1, 2, 3, \dots\}$, nahekomen. Dies entspricht einer Abstoßung, die mit $\frac{1}{d^2}$ abfällt (Barbier *et al.* 1996, Giesen 1997):

$$P_{FF}(x) \propto \frac{x^2}{d^3} e^{-\frac{x^2}{d^2}} \quad (4.5)$$

Das Modell der wechselwirkungsfreien Fermionen gilt zur Beschreibung von gestuften Oberflächen nur für (Joos *et al.* 1991, Barbier *et al.* 1996, Giesen 1997):

1. niedrige Temperaturen, $T \ll T_{R(001)}$; $T_{R(001)}$ ist die Rauigkeitstemperatur der (001)-Ebene, sie gilt auch für die Terrassen der Cu(11n)-Oberflächen;
2. thermisch erzeugte Kinken,
3. monoatomare Stufen,
4. rein entropische Wechselwirkung,
5. mittlere quadratische Abweichung der Stufenposition $\leq d$.

Die sich aus Gleichung 4.5 ergebende Verteilungsfunktion $P_{FF}(x)$ der Terrassenbreite ist einer Gaußkurve ähnlich. Jedoch weist sie bezüglich des Maximums im Vergleich zu einer Gaußkurve eine Asymmetrie zu höheren x -Werten hin auf, sie fällt zu höheren x -Werten hin flacher ab, als zu den x -Werten links des Maximums (Giesen 1997), siehe Abbildung 4.10. Es zeigte sich, daß auf gestuften vizinalen Oberflächen die experimentell ermittelten Verteilungsfunktionen P_{exp} besser durch eine reine Gaußkurve beschrieben werden (Joos *et al.* 1991), denn die gemessenen Verteilungen waren schmaler als $P_{FF}(x)$ und nicht asymmetrisch. Eine Gaußkurve für die Verteilungsfunktion kann dann angenommen werden, wenn zusätzlich zu der rein entropischen noch eine weitere stärkere und abstoßende Wechselwirkung zwischen den Stufen vorliegt. Dies ist zum Beispiel unter der Annahme der Fall, daß die Abstoßung

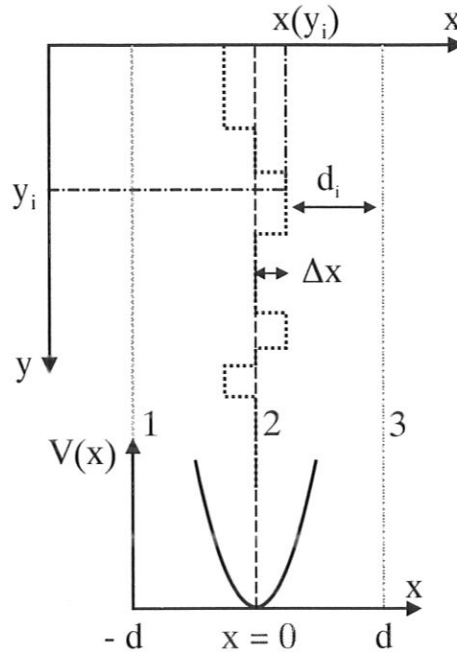


Abbildung 4.11: Modell für das Wechselwirkungspotential $V(x)$, harmonisches Oszillatorpotential, unter der Annahme starker abstoßender Wechselwirkung zwischen benachbarten Stufen (Gruber und Mullins 1967, Bartelt *et al.* 1992). Der Wert $\Delta x = x(y_i) - x(y_{i-1})$ ist die Differenz der Stufenposition einer einzelnen Stufe in zwei aufeinanderfolgenden Rasterzeilen. d_i ist der für jedes y_i zwischen zwei Stufen bestimmte Stufenabstand.

durch elastische Deformationen verursacht wird. Auch dann fällt die Wechselwirkungsenergie mit $\frac{1}{d^2}$ ab (Jayaprakash *et al.* 1984, Bartelt *et al.* 1992, Williams 1994, Lapujoulade 1994).

Die Wechselwirkung zwischen benachbarten Stufen läßt sich mit Hilfe eines harmonischen Oszillatorpotentials $V(x)$ beschreiben. Dies ist in Abbildung 4.11 anhand von drei monoatomaren Stufen 1, 2 und 3 dargestellt. Dabei wird angenommen, daß nur die Stufe Nummer 2 im Potential $V(x)$, das durch 1 und 3 verursacht wird, um ihre Nullposition oszillieren kann. Sie kann nur um ganzzahlige Vielfache des nächsten Nachbarabstandes $a_{\perp} = 2,56 \text{ \AA}$ senkrecht zur Stufenkante springen. Die Koordinaten werden so gewählt, daß x senkrecht zur Stufenkante und parallel zur Rasterrichtung ist und y parallel zur Stufenkantenrichtung $[1\bar{1}0]$. Diese Richtung konnte für die untersuchten Oberflächen anhand der Aufnahmen mit atomarer Auflösung eindeutig mit einem Fehler von $\pm 1^\circ$ bestimmt werden.

Das harmonische Oszillatorpotential hat nun folgende Form (Giesen 1997):

$$V(x, A) \approx \frac{\pi^4 A}{15 d^4} x^2 + O(d), \quad (4.6)$$

mit:

$$A = \frac{15kTb^2}{8\pi^4} \cdot \frac{d^4}{w^4}; \quad (4.7)$$

und:

w - Breite der Gaußverteilung, der Häufigkeitsverteilung der Terrassenbreiten,

b^2 - Diffusivität,

$O(d)$ - Terme höherer Ordnung in Abhängigkeit von d .

Zum Vergleich sind in Abbildung 4.10 die Verteilungsfunktionen für die beiden Fälle der Wechselwirkung dargestellt. Mit Hilfe der Verteilungsfunktion für die Terrassenbreiten kann man die Größe A bestimmen, die die Wechselwirkung zwischen benachbarten Stufen beschreibt. Die Größe w wird aus der Häufigkeitsverteilung der Terrassenbreiten bestimmt und b^2 aus der im folgenden beschriebenen Ortskorrelationsfunktion $F(y)$.

Aus den RTM-Daten kann man die Energie E_a zur Erzeugung einer Kinke über die Ortskorrelationsfunktion $F(y)$ bestimmen. Hierbei wird angenommen, daß sich die Stufe 2 innerhalb der Korrelationslänge von ca. $20 a_{\parallel}$ innerhalb des Oszillatorpotentials in y frei bewegt und ihre Oszillation um die Nullposition einem „random walk“ entspricht, da ein Sprung nach rechts oder links gleich wahrscheinlich ist. Erst für größere Abstände vom Startwert y_0 soll sich das Wechselwirkungspotential beschränkend auf die Bewegung der Stufe auswirken. Betrachtet man die Position der Stufe $x(y_i)$ an einem Ort y_i , so ist sie von ihrer vorherigen Position $x(y_{i-1})$ abhängig, die Stufenpositionen sind räumlich korreliert (Bartelt *et al.* 1992, Frohn 1992). Als Korrelationsfunktion $F(y)$ bezeichnet man die mittlere quadratische Abweichung der Stufenposition, sie ist linear in y , (Poensgen *et al.* 1992, Barbier *et al.* 1996):

$$F(y) = \langle (x(y) - x(y_0))^2 \rangle = b^2 \cdot y + \langle \Delta x \rangle^2 \cdot y^2 + \sigma_F^2, \quad (4.8)$$

mit:

$$b^2 = 2e^{-\frac{E_a}{kT}}, \quad (4.9)$$

$$\langle \Delta x \rangle \doteq \frac{n_g}{\Delta y} = \frac{n_R - n_L}{\Delta y} = \tan \Theta, \quad (4.10)$$

b^2 - Diffusivität,

$\langle \Delta x \rangle^2$ - mittlere quadratische Abweichung der Stufe von ihrer Nullposition,

σ_F^2 - Maß für die Ausfransung der Stufe,

n_g - Anzahl der geometrischen Kinken,

n_L, n_R - Anzahl der Kinken nach links, bzw. rechts,

Δy - mittlere Länge in y zwischen zwei geometrischen Kinken,

Θ - Winkel zwischen der mittleren Stufenrichtung und der $[1\bar{1}0]$ -Richtung.

Für eine gerade Stufe, die nur Kinken der Länge $1 \cdot a_{\perp}$ hat, ist die Diffusivität $b^2 \ll 1$, b^2 entspricht dann der Konzentration der Kinken. In diesem Fall kann man daraus mit Gleichung 4.7 die Energie E_a zur Erzeugung einer Kinken bestimmen (Frohn 1992). Der lineare Anteil in Gleichung 4.6 gilt nur solange die Auslenkung der Stufe in x nicht zu groß wird, d. h. kleiner d bleibt. Den Wert E_a kann man durch Anpassung einer Regressionsgeraden an den linearen Anteil der gemessenen Kurve aus der Steigung b^2 bestimmen.

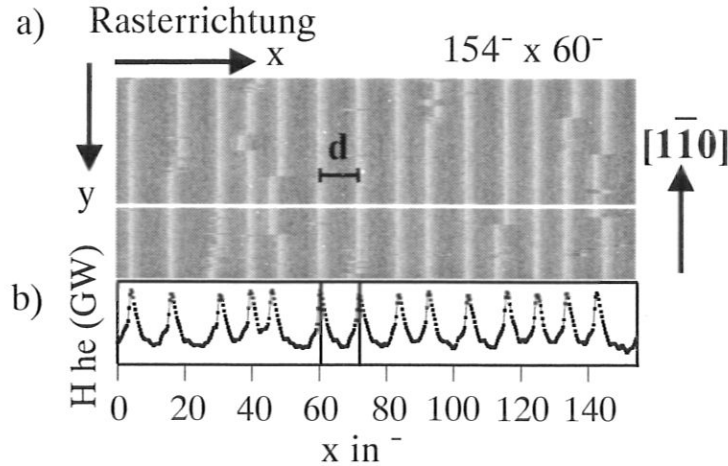


Abbildung 4.12: a) Analog differenzierte RTM-Aufnahme der Cu(119)-Oberfläche bei 283 K, Parameter: $U_T = 1,13 \text{ V}$, $I_T = 2,4 \text{ nA}$, $R_T = 470 \text{ M}\Omega$, b) Schnitt senkrecht zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung entlang der weißen Linie in a), differenzierte Höheninformation in Grauwerten (GW).

Der Wert $\langle \Delta x \rangle$ der Stufe sollte bei einer Stufe, die nur thermisch erzeugte Kinken aufweist, null sein. In der Realität ist sie von Null verschieden, dies bedeutet, daß die Stufe von ihrer idealen Orientierung um den Winkel Θ abweicht und zusätzlich geometrisch erzeugte Kinken hat (Masson *et al.* 1995). In diesem Fall weist die $F(y)$ -Kurve einen quadratischen Anteil für größere y auf.

Sind in den zur Analyse herangezogenen Aufnahmen die Stufen ausgefranst, so verläuft die Funktion $F(y)$ nicht durch den Nullpunkt. Sie hat dann einen Achsenabschnitt σ_F^2 (Frohn *et al.* 1991). Dies gilt, wenn die zur Auswertung herangezogenen Aufnahmen zum einen die gleiche Größe und Rastergeschwindigkeit haben und zum anderen die gleiche Qualität aufweisen. Die Ausfransung der Stufen stellt den zeitlichen Einfluß innerhalb einer RTM-Aufnahme dar. Für die Analyse der Ortskorrelationsfunktion $F(y)$ wird vernachlässigt, daß sich zwischen y_0 und y_i nicht nur der Ort, sondern auch die Zeit um $i \cdot \tau_{Zeile}$ ändert (Frohn 1992). Da zur Bestimmung von E_a mehrere Bilder unterschiedlicher Qualität zur Auswertung verwendet wurden, kann σ_F^2 nicht bestimmt werden. Es wurden nur die besten Aufnahmen ausgewertet, dennoch waren sie gerade in Bezug auf die Ausfransung sehr unterschiedlich. Die Ausfransung der Stufen spielt weder für die Häufigkeitsverteilung der Terrassenbreiten, noch für die Bestimmung der Energie E_a eine Rolle, so daß Aufnahmen unterschiedlicher Qualität verwendet werden können. Ein typisches Beispiel für eine sehr gute Aufnahme ist in Abbildung 4.12 zu sehen. Die analog differenzierten Aufnahmen erwiesen sich als besonders geeignet für die Auswertung, weil die Position einer Stufe einem Maximum entspricht, siehe Schnitt in der Abbildung 4.12 b). Um eine hohe Genauigkeit zu erreichen mußte von etwa 125 Stufen in ca. 10 verschiedenen Bildern, an ca. 10 verschiedenen Stellen der Probe, für alle

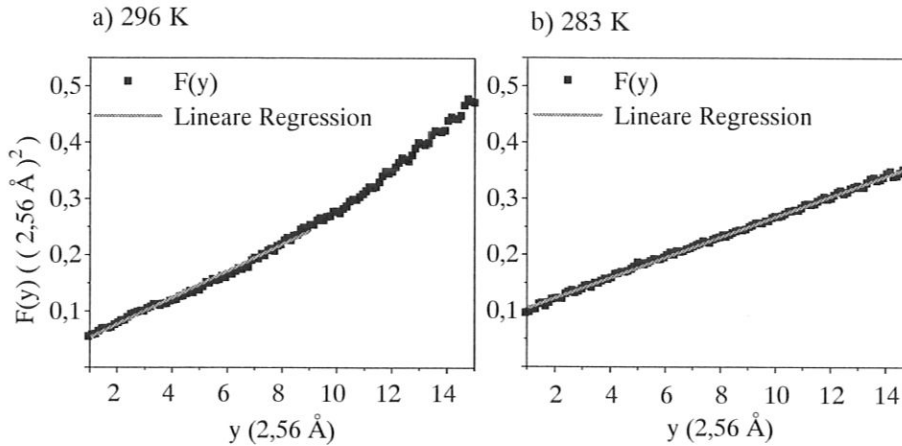


Abbildung 4.13: Berechnete Korrelationsfunktion $F(y)$ für monoatomare Stufen auf der Cu(119)-Oberfläche, a) bei 296 K, b) bei 283 K.

Stufen die Position $x(y_i)$ für alle y_i bestimmt werden. Dies geschah mittels halbautomatischer rechnergestützter Auswertung der RTM-Daten.

4.2.2.2 Energie zur Erzeugung einer Kinke

Für die Bestimmung der Energie E_a zur Erzeugung einer Kinke nach Gleichung 4.9 wurden aufgrund der Autokorrelation innerhalb von $20 a_{\parallel}$ und der damit bedingten Linearität der Ortskorrelationsfunktion $F(y)$ Stufenstücke der Länge $y = 15a_{\parallel} = 38,4 \text{ \AA}$ genommen. Zusätzlich wurde noch für jede einzelne Stufe y_0 variiert und dann über alle $y_{0,j}$ das arithmetische Mittel gebildet. Diese Mittelung wurde nach dem Nullsetzen des y_0 -Wertes durchgeführt. Die gesamte Stufenlänge für die Analyse betrug ca. $2 \mu\text{m}$. In Abbildung 4.13 a) ist das Ergebnis der Analyse bei $(296 \pm 5) \text{ K}$ und in b) bei $(283 \pm 5) \text{ K}$ dargestellt. Es ist die Ortskorrelationsfunktion $F(y)$ über y aufgetragen. y ist in Vielfachen des nächsten Nachbarabstandes $a_{\parallel} = 2,56 \text{ \AA}$ angegeben und $F(y)$ durch die Quadrierung in Vielfachen von $(2,56 \text{ \AA})^2$. Die verwendeten RTM-Aufnahmen liefern in y eine Auflösung von $0,3 \text{ \AA}$. Um die Energie $E_a(119)$, die bei 296 K bestimmt wurde, zu verifizieren, wurden bei nahezu identischen Bedingungen RTM-Aufnahmen gemessen aus denen dann $E_a(119)$ ein zweites Mal bestimmt wird. Es wurde die Temperatur der Probe geringfügig um $(13 \pm 5) \text{ K}$ erniedrigt. Alle anderen Bedingungen waren identisch. Es wird sich zeigen, daß in beiden Fällen der gleiche Wert für $E_a(119)$ bestimmt werden konnte und somit $E_a(119)$ charakteristisch für die Beweglichkeit von Kinken an den monoatomaren Stufen der Cu(119)-Oberfläche ist.

Um $E_a(119)$ aus den nach der Mittelung erhaltenen Verläufen in Abbildung 4.13 a) und b) bestimmen zu können, wird an den linearen Anteil der Kurven eine Regressionsgerade angepaßt, aus deren Steigung b^2 mit Hilfe von Gleichung 4.9 $E_a(119)$ berechnet werden kann.

Die Größe b^2 gibt die Kinkdichte an den analysierten Stufen an. Bei dem Kurvenverlauf für 296 K in Abbildung 4.13 a) ist im Bereich $1 < y < 9$ nächsten Nachbarabständen $F(y)$ linear in y . Für 283 K, Abbildung 4.13 b), ist $F(y)$ über alle $y > 1$ linear. Der vom linearen Verlauf abweichende Anteil der Kurve bei 296 K wird später noch diskutiert. In die Analyse des linearen Anteils der Meßkurven gehen nur die thermisch aktivierten Kinken ein, deshalb kann man daraus die Energie E_a zur Erzeugung einer Kinke bestimmen:

für $T = (296 \pm 5)$ K, mit $b^2 = (0,024 \pm 0,0005)$:

$$E_a(119) = (113 \pm 2) \text{ meV} \hat{=} (1309 \pm 25) \text{ K},$$

für $T = (283 \pm 5)$ K, mit $b^2 = (0,018 \pm 0,0005)$:

$$E_a(119) = (115 \pm 2) \text{ meV} \hat{=} (1333 \pm 25) \text{ K},$$

Mittelwert:

$$E_a(119) = (114 \pm 2) \text{ meV} \hat{=} (1321 \pm 25) \text{ K}.$$

Es zeigt sich, daß die Energie $E_a(119) = (114 \pm 2)$ meV charakteristisch für die monoatomaren Stufen der Cu(119)-Oberfläche ist. Die Theorie, die in Abschnitt 4.2.2.1 vorgestellt wurde, sagt voraus, daß einerseits b^2 eine Funktion der Temperatur und andererseits E_a unabhängig von der Temperatur ist. Da das verwendete Mikroskop nicht heizbar ist, waren nur zwei nahe beieinander liegende Meßtemperaturen möglich. Aus diesen Messungen läßt sich über eine Temperaturabhängigkeit, bzw. -unabhängigkeit keine Aussage machen. Die RTM-Aufnahmen bei (283 ± 5) K dienten nur als Kontrollmessung für die Bestimmung von E_a aus den Daten bei (296 ± 5) K. Wie an den Werten für E_a zu erkennen, stimmen die Werte bei beiden Temperaturen sehr gut überein.

Weicht eine Stufe von der vorgegebenen idealen $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung ab, so bewirkt dies zusätzlich zu den thermisch aktivierten Kinken erzwungene geometrische Kinken. Die $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung läßt sich aus den RTM-Aufnahmen mit atomarer Auflösung mit einer Genauigkeit von $\pm 1^\circ$ bestimmen. Bei Abbildung 4.13 a) kommt für $y > 10$ ein quadratischer Anteil hinzu. Er wird, wie im vorherigen Abschnitt 4.2.2.1 beschrieben, durch geometrische Kinken verursacht. Bei 283 K ergab sich kein quadratischer Anteil für größere y . Da auf der Probe, z. B. bei der Messung bei 296 K, überall dieselbe Temperatur herrscht, sie befindet sich im thermischen Gleichgewicht, ist auch die Dichte an thermisch aktivierten Kinken an allen Stufen gleich groß. Die Welligkeit der Probe, die durch die mechanische Politur erzeugt wird (Girard *et al.* 1994), erzwingt lokal zusätzlich geometrische Kinken. Mit der RTM ist es nicht möglich reproduzierbar an immer der gleichen Stelle auf der Probenoberfläche mit immer gleichen Tunnelparametern und gleichem Spitzenzustand zu messen. Deshalb sind die einzelnen RTM-Aufnahmen sehr unterschiedlich in ihrer Qualität und des abgebildeten lokalen Ausschnitts

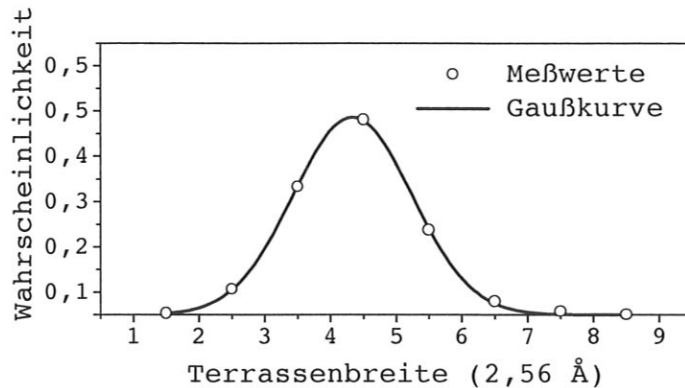


Abbildung 4.14: Terrassenbreitenverteilung für monoatomare Stufen an Cu(119) bei 296 K. Die Meßpunkte der Verteilung wurden durch eine Gaußkurve mit der Breite w approximiert. Es ergab sich $2w = 4,63 \text{ \AA}$.

der Oberfläche. Dadurch kann es zu dem in Abbildung 4.13 a) und b) erkennbaren unterschiedlichen Verlauf der Meßkurven für größere y kommen.

Die RTM-Aufnahmen sind, wie sich gezeigt hat, sehr gut geeignet, um mit Hilfe der Ortskorrelationsfunktion $F(y)$ die Energie $E_a = (114 \pm 2) \text{ meV}$ zur Erzeugung einer Kinke an den monoatomaren Stufen der Cu(119)-Oberfläche zu bestimmen.

4.2.2.3 Wechselwirkung zwischen Stufen

Für die Verteilung der Terrassenbreiten wurde die Differenz d_i der Position von jeweils zwei benachbarten Stufen für ein y_i bestimmt und dann die Häufigkeitsverteilung aller Werte d_i ermittelt. Dazu wurden die gleichen Aufnahmen herangezogen wie zur Bestimmung der Energie E_a bei 296 K. Die analysierte Gesamtstufenlänge betrug ca. $2 \mu\text{m}$. Wie bereits in Abschnitt 4.2.2.1 beschrieben, kann man an die Häufigkeitsverteilung der Terrassenbreiten eine Gaußkurve anpassen. Aus deren Breite w läßt sich dann die Größe A , die die Wechselwirkung zwischen benachbarten Stufen beschreibt, nach Gleichung 4.7 berechnen. Es ergaben sich für 296 K die in Abbildung 4.14 dargestellte Häufigkeitsverteilung für die Terrassenbreite. Es wurden alle d_i Werte addiert und die Summe gleich eins gesetzt, so daß in der Abbildung die Wahrscheinlichkeit P_{exp} eine Terrasse der Breite d zu finden über der Terrassenbreite d aufgetragen ist. d wird in Vielfachen des Abstandes $a_{\perp} = 2,56 \text{ \AA}$ zweier Atome senkrecht zu der Stufenkante angegeben.

Das Maximum der Terrassenbreitenverteilung liegt bei $d_{(119)} = 4,5 \cdot 2,56 \text{ \AA}$. Dies stimmt mit dem Wert aus dem Strukturmodell, siehe Abbildung 4.2 überein. d wurde auch anhand von ISS-Messungen in Abschnitt 4.1.1 bestätigt. In der approximierten Gaußkurve ist das zugehörigen Maximum zu niedrigeren Terrassenbreiten hin verschoben. Das bedeutet, daß die

Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von schmalere Terrassen größer ist als die für breitere. Es gibt eher Terrassen, wie sie auch auf der Cu(117)-Oberfläche vorkommen, als solche auf einer Cu(1 1 11)-Oberfläche. Die schwache Asymmetrie kann dahingehend interpretiert werden, daß zusätzlich zu dem repulsiven ein attraktiver Anteil der Stufen-Stufen-Wechselwirkung vorliegt. Er ist jedoch mit den bekannten Modellen nicht eindeutig beschreibbar (Barbier *et al.* 1996). Die Asymmetrie ist vernachlässigbar, so daß die Anpassung einer Gaußkurve, die die Verteilung unter einer rein abstoßenden Wechselwirkung beschreibt, gerechtfertigt ist. Es tritt keine Verteilung auf, wie sie bei rein entropisch wechselwirkenden Stufen zu erwarten wäre. Das heißt aus der, durch Anpassung einer Gaußkurve ermittelten Breite $2w$ der Häufigkeitsverteilung läßt sich die Größe A , die die repulsive Wechselwirkung charakterisiert, nach Gleichung 4.7 berechnen:

für $T = 296$ K, mit $2w(119) = 4,63$ Å, $b^2 = 0,024$, $d = 11,68$ Å:

$$A(119) = 7,5 \text{ meV} \hat{=} 88,6 \text{ K.}$$

Aus den beiden Größen $E_a(119)$ und $A(119)$ kann man mit Hilfe der Gleichung 4.11 (Giesen 1997) die Rauigkeitstemperatur für die Cu(119)-Oberfläche berechnen:

$$\frac{6A \exp\left(\frac{E_a}{kT_R}\right)}{l^4 kT_R} = \frac{\pi^2}{2} \quad (4.11)$$

$$\text{mit } A(119) = 7,5 \text{ meV und } E_a(119) = 114 \text{ meV : } T_R(119) = 133 \text{ K.}$$

Dies bestätigt das Ergebnis das anhand der ICISS-Spektren für die Cu(119)-Oberfläche bestimmt wurde.

4.3 RTM-Messungen an der Cu(113)-Oberfläche

Zunächst wird die atomare Struktur der Cu(113)-Oberfläche aufgeklärt, siehe Abschnitt 4.3.1. Im weiteren wird gezeigt, daß es zusätzlich zu den vom Strukturmodell vorgegebenen monoatomaren Stufen eine weitere Stufensorte auf der Cu(113)-Oberfläche gibt, die Doppelstufe, siehe Abschnitt 4.3.2. Daran anschließend wird für drei freie Doppelstufen die parallel zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung verlaufen, die Energie E_a und die Terrassenbreitenverteilung bestimmt, siehe Abschnitt 4.3.3.

4.3.1 Atomare Struktur

Anhand von RTM-Aufnahmen mit atomarer Auflösung konnte die lokale geometrische Struktur der Cu(113)-Oberfläche aufgeklärt werden, siehe Abbildung 4.15. Zur Verdeutlichung der

gemessenen Struktur ist rechts von der RTM-Aufnahme ein Strukturmodell für die (113)-Oberfläche eines fcc Kristalls dargestellt. Aus der RTM-Aufnahme konnte der nächste Nachbarabstand entlang der Stufenkantenrichtung $[1\bar{1}0]$ zu $a_{\parallel} = (2,56 \pm 0,15) \text{ \AA}$ bestimmt werden. Die Korrugation in z parallel dazu ist $c_{\parallel} = (0,41 \pm 0,01) \text{ \AA}$. Senkrecht dazu beträgt der Abstand der Stufenkanten $d = (4,2 \pm 0,15) \text{ \AA}$, mit der zugehörigen Korrugation von $c_{\perp} = (0,13 \pm 0,01) \text{ \AA}$. Dieser Kontrast ist kleiner als die vom Strukturmodell abgeleitete rein geometrische Höhe $h = 1,09 \text{ \AA}$. Das bedeutet, daß der elektronische Kontrast schwächer ist als der rein geometrische. Die RTM mißt im Abstand r_a oberhalb der Probe die lokale Zustandsdichte und nicht die geometrische Struktur. Deshalb entspricht die zugehörige Korrugation nicht der Höhe der monoatomaren Stufe.

Die (001)-orientierten Terrassen der Cu(113)-Oberfläche haben nur 1,5 Atome, deshalb kann aufgrund der Größe der Tunnelspitze nur ein Atom pro Terrasse gemessen werden. Es gelang nur sehr selten atomare Auflösung auf dieser Oberfläche. Die Spitze mußte hierfür in einem sehr guten Zustand sein, denn sonst ist es nicht möglich, bei einem Tunnelwiderstand von $0,53 \text{ M}\Omega$ zu messen. Es mußte für solche Messungen ein Bereich zwischen zwei Doppelstufen gefunden werden der ca. 100 \AA groß ist, da bei einem so niedrigen Tunnelwiderstand die sehr mobilen Doppelstufen von der Spitze bewegt werden. Dadurch wird die Abbildung der atomaren Struktur der monoatomaren Stufen gestört.

Es zeigt sich, daß die gemessenen Werte d und a_{\parallel} sehr gut mit dem Strukturmodell übereinstimmen, d. h. die vom Strukturmodell vorgeschlagenen monoatomaren Stufen sind auf der Cu(113)-Oberfläche vorhanden.

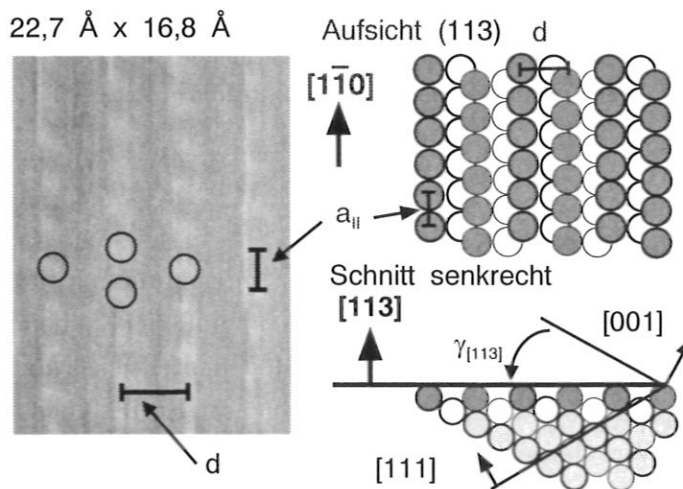


Abbildung 4.15: a) RTM-Aufnahme der Cu(113)-Oberfläche mit atomarer Auflösung und analogem Rampenabzug, Parameter: $U_T = 7,5 \text{ mV}$, $I_T = 14,1 \text{ nA}$, $R_T = 0,53 \text{ M}\Omega$, b) schematisches Strukturmodell der Cu(113)-Oberfläche, die Stufenkantenatome sind dunkelgrau dargestellt, die Volumenatome hellgrau und die Terrassenatome weiß, $d = 4,2 \text{ \AA}$, $a_{\parallel} = 2,56 \text{ \AA}$, $\gamma_{[113]} = 25,24^\circ$.

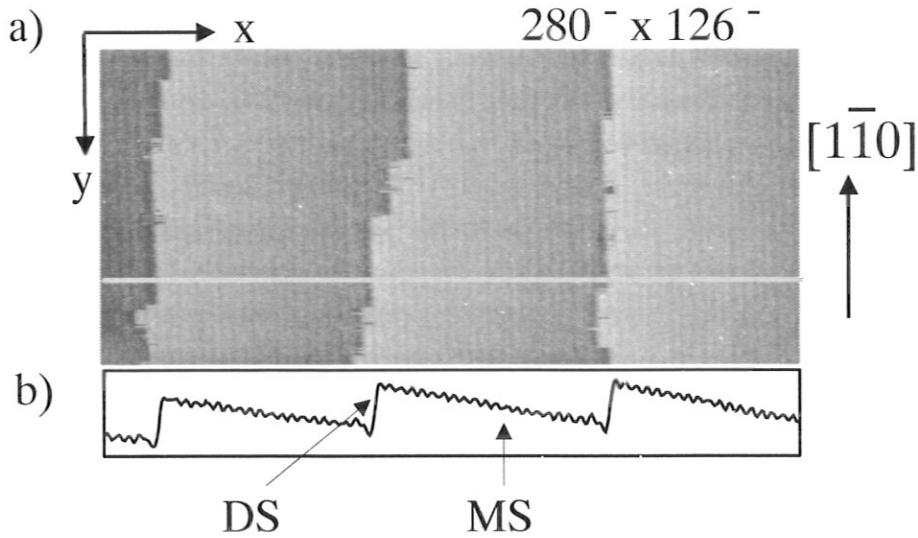


Abbildung 4.16: a) RTM-Aufnahme der Cu(113)-Oberfläche mit Doppelstufen und monoatomaren Stufen und analogem Rampenabzug, Parameter: $U_T = 1,86 \text{ V}$, $I_T = 2,3 \text{ nA}$, $R_T = 808 \text{ M}\Omega$, b) Schnitt entlang der grauen Linie in a) senkrecht zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung, Höhe in Grauwerten. Die feine Struktur sind monoatomare Stufen (MS) mit geringem Kontrast, der markante Kontrast entspricht Doppelstufen (DS).

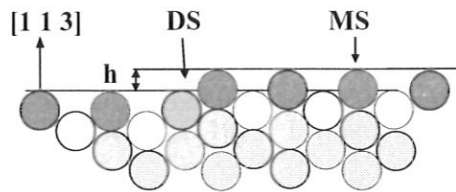


Abbildung 4.17: Schematisches Strukturmodell für eine Doppelstufe und monoatomare Stufen auf der Cu(113)-Oberfläche. Durch eine Doppelstufe entsteht ein Höhenunterschied h zwischen zwei Terrassen aus monoatomaren Stufen. Es ist ein Schnitt senkrecht zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung, siehe Abbildung 4.15, dargestellt.

4.3.2 Doppelstufen

Neben den im vorherigen Abschnitt 4.3.1 gezeigten monoatomaren Stufen tritt in größeren Ausschnitten der Oberfläche eine weitere Struktur auf, siehe Abbildung 4.16. Sie lässt sich als Doppelstufe identifizieren. Hierzu wird der Höhenunterschied h zwischen den beiden rechts und links von einer Doppelstufe aus monoatomaren Stufen gebildeten Terrassen bestimmt und mit dem Wert der sich aus dem Strukturmodell, siehe Abbildung 4.17, ergibt verglichen. Die Doppelstufe stellt eine elongierte (111)-Mikrofacette dar, wenn man sich die Oberfläche im sauberen Zustand aus unendlich vielen (001)- und (111)-Mikrofacetten aufgebaut denkt, wobei hier ein Zusammenlaufen der Stufen und die Bildung größerer (001)- und (111)-Facetten durch die repulsive Wechselwirkung zwischen den Stufen verhindert wird. Die Höhe $h = (1,02 \pm 0,01) \text{ \AA}$ wird senkrecht zur (113)-Oberfläche gemessen. Verglichen

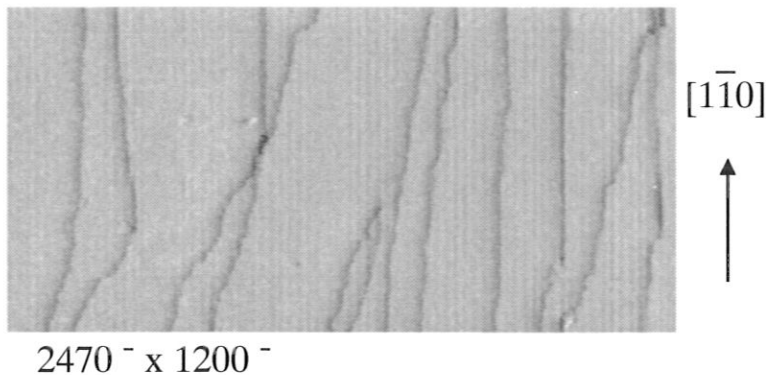


Abbildung 4.18: Analog differenzierte RTM-Aufnahme der Cu(113)-Oberfläche mit beliebig verlaufenden Doppelstufen, Parameter: $U_T = 1,02 \text{ V}$, $I_T = 1,4 \text{ nA}$, $R_T = 728 \text{ M}\Omega$.

mit dem theoretischen Wert von $h = 1,09 \text{ \AA}$ besteht eine sehr gute Übereinstimmung. Aufgrund der hohen Mobilität von Adatomen und Kinken entlang der Doppelstufe war es nicht möglich, die atomare Struktur der Doppelstufen zu bestimmen. Bei den dafür notwendigen Tunnelparametern wird die Doppelstufe von der Spitze zerstört.

Idealerweise verlaufen die Doppelstufen parallel zu den monoatomaren Stufen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung, so wie es in Abbildung 4.16 zu sehen ist. Es zeigte sich jedoch in vielen Aufnahmen, siehe Abbildung 4.18, daß die Doppelstufen sehr häufig nicht parallel zur Stufenkantenrichtung $[1\bar{1}0]$ verlaufen. Sie können von einem Punkt, z. B. einer Versetzung ausgehen. Sehr häufig sind sie an Versetzungen fixiert, was ihren unregelmäßigen Verlauf erklärt. Diese Fixierungspunkte der Doppelstufen können z. B. durch Verunreinigungen verursacht werden oder durch Kristallbaufehler. Die Verunreinigung der Probe durch Schwefel konnte durch Messungen mit Auger-Elektronen-Spektroskopie ausgeschlossen werden (Thomann 1995). Dies läßt den Schluß zu, daß die Vielzahl an Versetzungen auf dieser Oberfläche nicht durch oberflächennahen Schwefel verursacht werden, sondern in erster Linie durch eine starke Abweichung der lokalen Orientierung von der $[11\bar{3}]$ -Richtung. Eine zusätzliche Ursache für das Auftreten von Doppelstufen kann die durch die mechanische Politur erzeugte mesoskopische Welligkeit der Oberfläche sein (Girard *et al.* 1994). Man hat somit große Bereiche mit erheblicher Abweichung der Orientierung von der makroskopischen (113)-Ebene. Zudem war die Verteilung der Doppelstufen aus den selben Gründen über die Probenoberfläche sehr inhomogen. Im Lichtmikroskop konnte unter Verwendung von Polarisationsfiltern eine Welligkeit in der Größenordnung einiger $10 \mu\text{m}$ beobachtet werden.

Versetzungen

In Abbildung 4.19 ist eine Versetzung im Detail zu sehen. Es handelt sich hierbei offensichtlich um eine Schraubenversetzung mit zwei Doppelstufen Hub. Ähnliche Versetzungen wurden ebenfalls mit einem Rastertunnelmikroskop an Ag(111) beobachtet (Wolf 1990, Wolf und

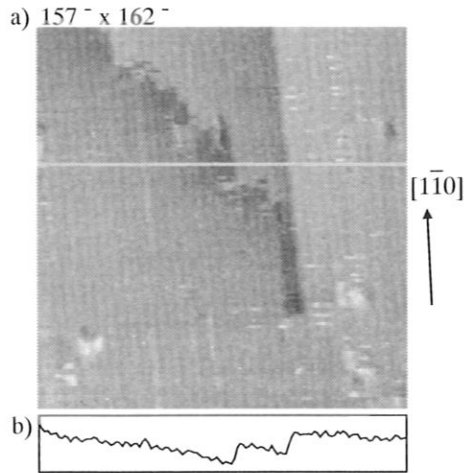


Abbildung 4.19: a) RTM-Aufnahme der Cu(113)-Oberfläche mit einer Versetzung und analogem Rampenabzug, Parameter: $U_T = 1,61$ V, $I_T = 6,2$ nA, $R_T = 259$ M Ω . b) Schnitt entlang Linie, Höhe in Grauwerten.

Ibach 1991).

Die monoatomaren Stufen haben einen schwächeren Kontrast und sind daher in Abbildung 4.19 kaum zu erkennen. Anfänglich verlaufen beide Doppelstufen parallel zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung, bis sich die untere ablöst und unter ca. 45° weiterläuft. Unterhalb der Versetzung liegen alle monoatomaren Stufen auf gleicher Höhe und bilden eine homogene Terrasse. Oberhalb existieren drei Terrassen mit jeweils ca. 1 \AA Höhenunterschied zueinander. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 4.19 ein Schnitt eingezeichnet. Atomare Auflösung ließ sich auch hier, wie an den Doppelstufen schon erläutert, nicht erzielen. Es traten Versetzungen auf, von denen eine oder mehrere Doppelstufen ausgingen. Letzteres trat besonders in Bereichen mit hoher Doppelstufendichte auf.

4.3.3 Dynamik der Doppelstufen

Im folgenden wird die Dynamik von drei Doppelstufen untersucht. Die monoatomaren Stufen weisen keine Kinken auf, so daß sie sich nicht für die Analyse eignen. Es war sehr schwierig geeignete Doppelstufen zu finden, denn im Normalfall verliefen sie nicht parallel zur Stufenkantenrichtung der monoatomaren Stufen, der $[1\bar{1}0]$ -Richtung, siehe Abbildung 4.18. An solchen Stufen ist es nicht sinnvoll eine Dynamikanalyse durchzuführen, weil die Kinkdichte dieser Doppelstufen von geometrisch erzwungenen Kinken dominiert wird und nicht von thermischen erzeugten Kinken.

Zur Analyse wurden die drei Stufen, die in Abbildung 4.16 zu sehen sind, herangezogen. Solche Doppelstufen entstehen, wenn sie oberhalb und unterhalb dieses nahezu parallel zur

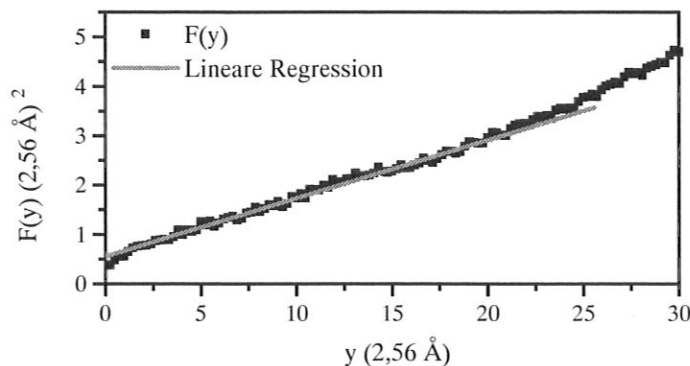


Abbildung 4.20: Verlauf von $F(y)$ bei Raumtemperatur für drei Doppelstufen auf der Cu(113)-Oberfläche

$[1\bar{1}0]$ -Richtung verlaufenden Teilstückes durch Fixierungspunkte festgehalten werden. Fixierungspunkte sind Stellen an denen sich die Position der Doppelstufe zeitlich über mehrere Aufnahmen hinweg nicht ändert. Sie werden z. B. durch Kristallbaufehler hervorgerufen. Das bedingt zusätzlich einige geometrische Kinken, jedoch nicht so viele wie bei einer Doppelstufe die z. B. unter 45° zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung verläuft. Diese Doppelstufen sind deshalb keine freien Stufen, aber in einem Abstand von ca. 40 \AA bis 50 \AA vom Fixierungspunkt, kann die Stufe quasi als frei angesehen werden. Dies ist durch die Selbstkorrelation der Stufe gegeben. Es wurde bei der Analyse darauf geachtet, diesen Abstand einzuhalten. Da solche Doppelstufen wie in Abbildung 4.16 nur sehr selten auf der Cu(113)-Oberfläche vorkamen, beschränkt sich die Gesamtlänge der drei Stufen für die Analyse auf $1,596 \mu\text{m}$.

4.3.3.1 Energie zur Erzeugung einer Kinke

Es wird im folgenden, wie bereits in Abschnitt 4.2.2.1 beschrieben, mit Hilfe der Ortskorrelationsfunktion $F(y)$ die Energie E_a zur Erzeugung einer Kinke bestimmt. Hierzu ist in Abbildung 4.20 das Ergebnis der Datenanalyse und der linearen Regression zu sehen. Der untere Teil von $F(y)$ für $y < 25$ ist linear in y . Es läßt sich eine Regressionsgerade anpassen. Aus der Steigung $b^2 = (0,1178 \pm 0,0005)$ läßt sich mit Gleichung 4.9 die Energie $E_a(113) = (72 \pm 2) \text{ meV} \hat{=} (838 \pm 25) \text{ K}$ bestimmen. Die Energie ist im Vergleich zum Wert für Doppelstufen bei Cu(115) $E_a(115) = 163 \text{ meV} \hat{=} 1890 \text{ K}$ sehr viel niedriger (Reiter 1995). Erklärbar wird dies anhand des Modells für die Doppelstufe in Abbildung 4.17. Es muß nur ein Atom bewegt werden, damit die Doppelstufe um einen nächsten Stufenabstand von $d(113) = 4,2 \text{ \AA}$ springen kann. Damit eine Kinke entlang einer Doppelstufe auf Cu(113) wandern kann muß also immer nur ein Atom abgelöst bzw. angelagert werden. Auf der Cu(115) müssen dagegen drei Atome von einer Doppelstufe abgelöst werden, damit eine Kinke wandern kann. Deshalb ist die bestimmte Energie $E_a(115)$ sehr viel höher.

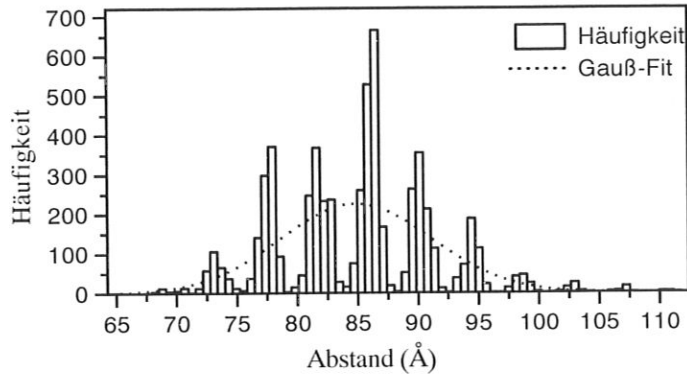


Abbildung 4.21: Terrassenbreitenverteilung für drei benachbarte Doppelstufen der Cu(113)-Oberfläche.

Auf der Cu(113)-Oberfläche waren die analysierten Doppelstufen im Mittel $80 \text{ \AA} \approx 20 \cdot d = 20 \cdot 4,2 \text{ \AA}$ weit auseinander. Somit kann angenommen werden, daß sie sich gegenseitig in ihrer Bewegung nicht beeinflussen haben. Es gibt kein Potential $V(x)$, das die Bewegung der Doppelstufen hemmt, wie dies für die monoatomaren Stufen auf den Cu(11n)-Oberflächen der Fall ist. Die monoatomaren Stufen können durch das Wechselwirkungspotential auf Cu(113) keine Kinken ausbilden, so daß an ihnen auch kein Massentransport stattfindet. An Cu(119) ist dies indes entlang den monoatomaren Stufen möglich.

Wie bereits aus den Vorüberlegungen hervorgeht, ist mit dem quadratischen Anteil in y für $y > 25$ zu rechnen, da aufgrund der Fixierung der Stufen zwangsläufig geometrische Kinken entstehen.

4.3.3.2 Terrassenbreitenverteilung

Obwohl für die untersuchten Doppelstufen angenommen werden kann, daß es keine Wechselwirkung zwischen benachbarten Stufen gibt, wurde dennoch eine Terrassenbreitenverteilung ermittelt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.21 zu sehen. Wie aus der Abbildung zu ersehen, sind die drei Doppelstufen mit ihren Oszillationen um ihren mittleren Abstand von ca. 84 \AA gaußverteilt. Ursache dafür ist nicht das Potential $V(x)$, sondern daß ihre relativen Positionen von den zugehörigen Fixierungspunkten bestimmt werden. Jede Stufe oszilliert frei um ihren Nullpunkt ohne den Einfluß der anderen Stufen zu spüren. Wäre eine zu der Gaußbreite zugehörige abstoßende Wechselwirkung vorhanden, so dürfte es nirgendwo auf der Oberfläche Doppelstufen geben, die sich bis auf wenige Abstände $d = 4,2 \text{ \AA}$ nahe kommen. Wie in Abbildung 4.18 zu sehen, gibt es jedoch solche Doppelstufen. Zudem wäre, basierend auf der Breite der Gaußfunktion $2w = 12,58 \text{ \AA}$, dann die Größe $A = 0,92 \text{ eV} \hat{=} 10682 \text{ K}$, die die Wechselwirkung zwischen benachbarten Stufen beschreibt, mehrere Größenordnungen über dem Wert für monoatomare Stufen $A = 7,4 \text{ meV}$ auf Cu(119). Dieser enorme Wert für A würde

die Fluktuationen von Kinken an den Doppelstufen bei 296 K vollkommen unterdrücken.

Die Häufigkeitsverteilung zeigt weiterhin, daß die Kinken immer nur um ein ganzzahliges Vielfaches des monoatomaren Stufenabstandes $d = 4,2 \text{ \AA}$ nach rechts oder links springen. Der Abstand zwischen den einzelnen Maxima entspricht einem monoatomaren Stufenabstand d . Die schmalen Balken in Abbildung 4.21 kommen durch die Auflösung von $0,6 \text{ \AA}$ pro Pixel in den RTM-Aufnahmen zustande.

4.4 Diskussion

Struktur

Die mittels der ISS und der RTM bestimmte jeweilige atomare Struktur der beiden Oberflächen Cu(113) und Cu(119) entspricht jeweils dem vom Volumen abgeleiteten Strukturmodell. Die monoatomaren Stufen liegen in beiden Fällen in der vorhergesagten Weise mit dem Abstand $d_{(113)} = (4,2 \pm 0,15) \text{ \AA}$ und $d_{(119)} = (11,68 \pm 0,15) \text{ \AA}$ vor. Auf der Cu(113)-Oberfläche wurde mit der RTM eine weitere Defektsorte, die Doppelstufe, beobachtet. Die Doppelstufen, bzw. die Struktur mit der doppelten Stufenhöhe, wurde von Liang *et al.* (1987) basierend auf Gracing-Incidence X-ray Scattering (GIXS) Messungen an Cu(113) vorgeschlagen. Die Doppelstufen entstehen wenn man die Probe schnell von $T > T_R$ auf Raumtemperatur abkühlt, sie stellen einen metastabilen eingefrorenen Zustand dar. Bei langsamer Abkühlung tritt das zugehörige Signal in den GIXS-Spektren nicht auf. Es verschwindet auch wenn die Probe auf $T_R = 620 \text{ K}$ geheizt wird (Liang *et al.* 1987). Diese Beobachtung konnte nicht bestätigt werden, da im verwendeten Raster-Tunnel-Mikroskop die Probe nicht heizbar ist.

Die Doppelstufen der Cu(113)-Oberfläche unterscheiden sich jedoch auch hinsichtlich ihrer Beweglichkeit von den monoatomaren Stufen, denn diese weisen keinerlei Kinken auf. Auf der Cu(115)-Oberfläche wurden von Reiter (1995) mit der RTM ebenfalls Doppelstufen gemessen. Im Vergleich zu diesen sind die Doppelstufen auch auf der Cu(113)-Oberfläche sehr mobil und ihr Verlauf ist normalerweise nicht parallel zur $[\bar{1}10]$ -Richtung der monoatomaren Stufen, sondern weicht bedingt durch häufiges Fixieren an Kristallstörungen von dieser Richtung ab.

Da die monoatomaren Stufen auf der Cu(113)-Oberfläche überhaupt keine Kinken aufweisen, kann bei 296 K nur entlang der Doppelstufen der Massentransport stattfinden. Auf der Cu(115)-Oberfläche wurde dasselbe beobachtet (Reiter 1995). Auf der Cu(119)-Oberfläche findet der Massentransport entlang der monoatomaren Stufen statt. Für andere Cu(11n)-Oberflächen mit $n \geq 7$ wurden mit der RTM monoatomare Stufen gemessen, die Kinken aufweisen und somit zum Massentransport beitragen (Frohn 1992, Poensgen *et al.* 1992, Poensgen 1992, Giesen *et al.* 1992, Rousset *et al.* 1992, Giesen-Seibert *et al.* 1993, Giesen-Seibert und Ibach 1994, Masson *et al.* 1994, Giesen-Seibert *et al.* 1995, Barbier *et al.* 1996, Giesen 1997).

Energie zur Erzeugung einer Kinke

Die Analyse der Ortskorrelationsfunktion $F(y)$ ergab für die Cu(113)- und Cu(119)-Oberfläche $E_a(113) = (72 \pm 2)$ meV und $E_a(119) = (114 \pm 2)$ meV. Zum Vergleich sind in der folgenden Tabelle die in der Literatur vorhandenen Ergebnisse, die an verschiedene Kupferoberflächen gemessen und berechnet wurden, aufgeführt:

	Messungen		
Cu(100)	$E_a = (100 \pm 3)$ meV	RTM	(Frohn 1992, Poensgen <i>et al.</i> 1992)
	$E_a = 99$ meV	RTM	(Giesen <i>et al.</i> 1992)
Cu(113)	$E_a = (181 \pm 6)$ meV	GIXS	(Liang <i>et al.</i> 1988)
	$E_a = (69 \pm 4)$ meV	Helium-Atom-Streuung (TEAS)	(Salanon <i>et al.</i> 1988, Loisel <i>et al.</i> 1989)
Cu(115)	$E_a = 129$ meV	TEAS	(Lapujoulade 1986)
	$E_a = 163$ meV	RTM	(Reiter 1995)
Cu(117)	$E_a = 106$ meV	RTM	(Giesen <i>et al.</i> 1992)
Cu(1 1 11)	$E_a = 102$ meV	RTM	(Giesen <i>et al.</i> 1992)
	$E_a = (119 \pm 3)$ meV	RTM	(Masson <i>et al.</i> 1994)
	$E_a = 123$ meV	RTM	(Barbier <i>et al.</i> 1996)
	$E_a = 141$ meV	RTM	(Rousset <i>et al.</i> 1992)
Cu(1 1 13)	$E_a = (126 \pm 3)$ meV	RTM	(Giesen-Seibert <i>et al.</i> 1995, Giesen 1997)
Cu(1 1 19)	$E_a = 74$ meV	RTM	(Giesen <i>et al.</i> 1992)
	$E_a = (128 \pm 3)$ meV	RTM	(Giesen-Seibert <i>et al.</i> 1993, Giesen-Seibert und Ibach 1994, Giesen-Seibert <i>et al.</i> 1995)
	Rechnungen		
Cu(113)	$E_a = 85$ meV		(Hammonds und Lynden-Bell 1992)
	$E_a = 121$ meV		(Loisel <i>et al.</i> 1989)
	$E_a = 68$ meV		(Lapujoulade 1994)
Cu(115)	$E_a = 135$ meV		(Tian und Rahman 1993)

Dieser Vergleich zeigt, daß der in dieser Arbeit bestimmte Wert für Cu(119) mit $E_a(119) = (114 \pm 2)$ meV sehr gut mit den Werten für andere Cu(11n)-Oberflächen mit $n \geq 7$ und für Cu(100) von $E_a \sim 120$ meV, bzw. dem Mittelwert aller aufgeführten E_a -Werte $\bar{E}_a = (118 \pm 17)$ meV, übereinstimmt.

Für $n < 7$ sind die Werte sehr unterschiedlich und von der gewählten Meßmethode abhängig. Bei Cu(113) gibt es eine Übereinstimmung von E_a mit dem Wert, der aus der Analyse der Maximumsform von Helium-Atom-Streuexperimenten (TEAS) bestimmt wurde (Salanon 1988) und mit den theoretischen Werten (Hammonds und Lynden-Bell 1992, Lapujoulade 1994). Der Wert der aus der Maximumhöhe der GIXS berechnet wurde, weicht erheblich von dem RTM- und dem TEAS-Wert ab (Liang *et al.* 1987). Bei den GIXS-Messungen wurde das Maximum ausgewertet, das zu dem monoatomaren Stufenabstand gehört, während für Cu(113) in dieser Arbeit $E_a(113) = 72$ meV an drei Doppelstufen bestimmt wurde. Dies ist eine mögliche Ursache für die starke Abweichung der beiden Werte.

Auch im Vergleich zur Energie $E_a(115) = 163$ meV, die an Doppelstufen auf der Cu(115)-Oberfläche gemessen wurde (Reiter 1995), ist E_a an Cu(113) deutlich niedriger. Dies ist dadurch gegeben, daß bei den Doppelstufen der Cu(115)-Oberfläche bei jedem Kink jeweils drei Atome bewegt werden müssen (Reiter 1995) und nicht nur ein Atom wie dies bei der Doppelstufe auf der Cu(113)-Oberfläche der Fall ist.

Auf der Cu(113)-Oberfläche liegen in dem hier analysierten Fall freie Doppelstufen vor. Es gibt kein die Bewegung der Stufen hemmendes Wechselwirkungspotential. Deshalb ist die Energie E_a an Cu(113) deutlich niedriger als an den monoatomaren Stufen der Cu(11n)-Oberflächen mit $n \geq 7$. Sobald ein abstoßendes Wechselwirkungspotential die Bewegung der Stufen hemmt, erhöht sich die Energie E_a . Im Fall der Cu(1 1 19)-Oberfläche wurde zunächst $E_a(1 1 19) = 74$ meV bestimmt (Giesen *et al.* 1992) und später $E_a = 128$ meV (Giesen-Seibert *et al.* 1993, Giesen-Seibert und Ibach 1994, Giesen-Seibert *et al.* 1995). Die Ursache hierfür könnte sein, daß in der ersten Analyse freie monoatomare Stufen betrachtet wurden, deren Energie dem Wert $E_a(113) = 72$ meV auf der Cu(113)-Oberfläche entspricht. Später wurden dann Stufen analysiert die einer Wechselwirkung unterlagen. Dieses Wechselwirkungspotential macht sich auch in den zugehörigen Häufigkeitsverteilungen der Terrassenbreiten bemerkbar, es ergibt ein zweites Maximum bei $4,5 \cdot a_{\perp}$, dies könnte durch einen attraktiven Anteil in der Wechselwirkung hervorgerufen werden.

E_a ist für die verschiedene Cu(11n)-Oberflächen immer in etwa gleich groß, da sie von der Art der Stufe, der Stärke der Bindung zwischen den Kupferatomen in der Stufenkante und der Wechselwirkung zwischen benachbarten Stufen und nicht vom Stufenabstand geprägt wird. Es zeigt sich ein deutlicher Einfluß der Wechselwirkung auf die Größe der Energie E_a .

Wechselwirkung zwischen monoatomaren Stufen

In Abbildung 4.22 wird ein Vergleich der hier gewonnenen Werte für Cu(119) mit den in der Literatur vorhandenen Terrassenbreiten einiger Cu(11n)-Oberflächen mit $n \geq 7$ bei 296 K vorgenommen. Folgendes ist darin zu sehen:

- Alle Breiten $2w$ sind in Å angegeben. Sie wurden durch Anpassung einer Gaußkurve an jede Häufigkeitsverteilung der Terrassenbreiten bestimmt.

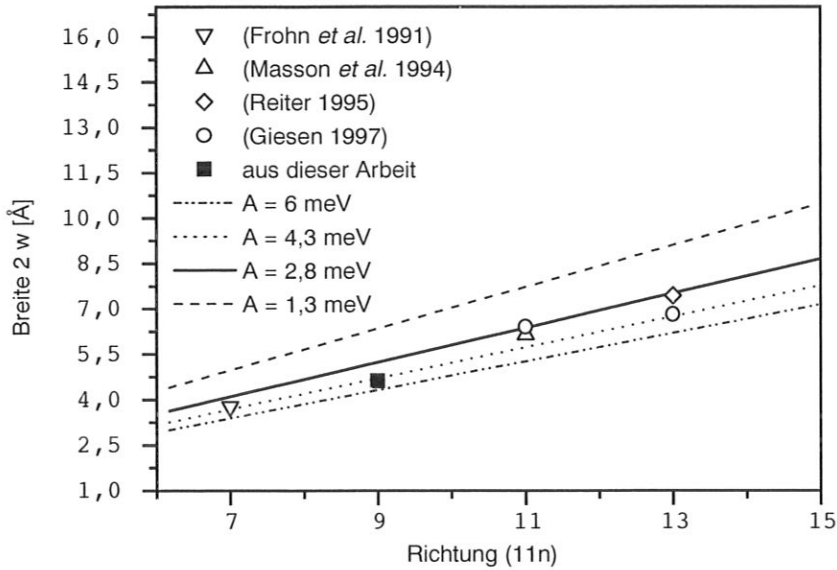


Abbildung 4.22: Vergleich der Breite $2w$ der Terrassenbreitenverteilung für Cu(119) aus dieser Arbeit mit Literaturdaten für Cu(11n)-Oberflächen mit $n \geq 7$. Die vier Geraden wurden mit den Gleichungen 4.5 und 4.9 berechnet für die Wechselwirkung zwischen monoatomaren Stufen. Es wurde die Größe A variiert und die Breite $2w$ berechnet mit: $A = (2,8 \pm 1,5) \text{ meV}$ mit $E_a = 126 \text{ meV}$ (Giesen 1997) und $A = 6,0 \text{ meV}$ (Barbier *et al.* 1996).

- Die Geraden sind anhand von den Gleichungen 4.6 und 4.7 mit $E_a = 126 \text{ meV}$ und $A = (2,8 \pm 1,5) \text{ meV}$ bei 296 K berechnet worden (Giesen 1997). Zum Vergleich ist eine Kurve mit $A = 6 \text{ meV}$ (Barbier *et al.* 1996), ebenfalls mit $E_a = 126 \text{ meV}$ berechnet, eingetragen.

Der Vergleich der Werte für 296 K von Cu(117), Cu(1 1 11) und Cu(1 1 13) mit den Ergebnissen an Cu(119) aus dieser Arbeit ergab keinen eindeutigen Hinweis auf eine besondere Stellung der Cu(117)- und der Cu(119)-Oberfläche mit je 3,5 bzw. 4,5 $a_{\perp} = 4,5 \cdot 2,56 \text{ \AA}$ bezüglich der Stabilität dieser Vizinalflächen. Das heißt die zugehörigen Breiten der Terrassenbreitenverteilungen zeichnen sich nicht dadurch aus, daß sie vergleichsweise klein sind. Der Wert für Cu(1 1 13) aus Reiter (1995) und die beiden Werte für Cu(1 1 11) liegen genau auf der Geraden mit $A = 2,8 \text{ meV}$ und $E_a = 126 \text{ meV}$. Berücksichtigt man nur diese Werte so liegen die Werte für Cu(117) und Cu(119) etwas unterhalb der durchgezogenen Geraden. Dies wäre ein Hinweis auf einen attraktiven Anteil im Wechselwirkungspotential $V(x)$, jedoch liegen die zwei Werte für Cu(1 1 13) so weit auseinander, daß mit dem Wert aus Giesen (1997) diese Annahme nicht gemacht werden kann. Denn wenn nur der Wert aus Giesen (1997) für Cu(1 1 13) berücksichtigt wird, passen alle Werte gut zusammen und werden durch zwei Geraden mit der Größe A , die die Wechselwirkung zwischen benachbarten Stufen beschreibt, im Bereich von 2,8 meV bis 4,3 meV für rein repulsive Wechselwirkung sehr gut beschrieben.

Im Rahmen der Streuungen der einzelnen Breiten $2w$, ist anhand der Literaturdaten keine konkrete Aussage möglich, ob ein attraktiver Anteil in der Wechselwirkung eine Verschmälerung der Breite $2w$ für $d = 3,5$ bzw. $4,5a_{\perp}$ bewirkt. Dies hätte auch eine deutliche Reduzierung der Kinkdichte b^2 zur Folge was auf Cu(119) nicht beobachtet werden konnte. So daß die Annahme eines attraktiven Anteils in der Wechselwirkung ausgeschlossen werden kann. Die Annahme einer nicht rein repulsiven Wechselwirkung zwischen monoatomaren Stufen auf Kupfervizinalflächen wird nur durch die Asymmetrie der Terrassenbreitenverteilungen der Cu(119)-Oberfläche hin zu kleineren $3,5 a_{\perp}$ breiten Terrassen, siehe Abbildung 4.14, gestützt. Dies kann durch eine leichte Abweichung der lokalen Orientierung der Oberfläche verursacht werden.

Rauhigkeitsübergang

Basierend auf den Ergebnissen an verschiedenen Kupfervizinalflächen Cu(11n) hat Giesen (1997) die zugehörigen Rauhigkeitstemperaturen abgeschätzt. Für Cu(119) wird der Übergang bei $T_R = 190$ K angegeben. Mit ISS konnte in dieser Arbeit für Cu(119) eine obere Grenze für $T_R < 296$ K festgelegt werden. Basierend auf den RTM-Messungen kann nach Gleichung 4.11 $T_R = 133$ K berechnet werden. Dies steht im Einklang zu den hier vorgestellten ISS-Ergebnissen. Die Verifizierung durch eine andere Methode steht noch aus. Nach Lapujoulade (1994) skaliert die Kink- und Adatomdichte oberhalb T_R mit dem Boltzmannfaktor, was mit den temperaturabhängigen ICISS-Spektren gezeigt werden konnte.

5 Einfluß der Sauerstoffadsorption

Im Rahmen dieses Kapitels wird der Einfluß eines Adsorbats, hier Sauerstoff, auf die Struktur von vizinalen Oberflächen untersucht. Analog zur sauberen Oberfläche wird für die Cu(119)-Oberfläche zunächst mit Ionenstrommessungen die langreichweitige und kurzreichweitige Ordnung der Probe analysiert, siehe Abschnitt 5.1.1 und 5.1.2, um dann mit der Rastertunnelmikroskopie lokal die atomare Struktur zu bestimmen, siehe Abschnitt 5.2. Daran anschließend werden die RTM-Ergebnisse an Cu(113) vorgestellt. Im Abschluß des Kapitels wird der Anfangshaftkoeffizient $S(0)$ für die Cu(119)-Oberfläche, die Rekonstruktion der Facetten, die geometrische Anordnung der Facetten, sowie für die Cu(113)-Oberfläche die sauerstoffinduzierte Rekonstruktion diskutiert.

5.1 ISS an der Cu(119)-Oberfläche

Im Fall der mit Sauerstoff bedeckten Cu(119)-Oberfläche sind zur Messung der Struktur, des Bedeckungsgrades und des Anfangshaftkoeffizienten $S(0)$ Heliumionen am besten geeignet, weil sie leichter sind als Sauerstoff. Damit wird eine Zerstörung der Adsorbatschicht durch die Projektionen unwahrscheinlich und deshalb konnte keine ioneninduzierte Desorption im Experiment beobachtet werden.

Aus Messungen mit ISS an der Cu(115)-Oberfläche (Schömann 1994, Reiter 1995, Reiter und Taglauer 1996) und LEED (Boulliard *et al.* 1986, Sotto 1992, Besenbacher *et al.* 1993) war bekannt, daß eine langreichweitige Änderung der Struktur durch das Adsorbat Sauerstoff erst bei Temperaturen oberhalb von 400 K eintritt. Deshalb wurde die Cu(119)-Oberfläche für diese Untersuchungen zum einen bei etwa 470 K mit Sauerstoff gesättigt und zum anderen wurde bei 296 K die Bedeckung sukzessive erhöht und danach ISS-Energiespektren gemessen um den Anfangshaftkoeffizienten $S(0)$ bestimmen zu können, siehe Abschnitt 5.4.1. Dort wird auch ein Maß für die Sättigung der Probe vorgestellt. Gesättigt ist die Oberfläche der Probe dann, wenn alle zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze belegt sind. Bei Cu(001) ist das dann der Fall wenn pro zwei Oberflächen-Kupferatome ein Sauerstoffatom adsorbiert wird (Wuttig *et al.* 1989a, Wuttig *et al.* 1989b, Zeng *et al.* 1989, Besenbacher *et al.* 1991, Kern *et al.* 1991, Dorenbos *et al.* 1992, Cohen *et al.* 1995, Buisset *et al.* 1996). Für die Cu(119)-Oberfläche kann in etwa die gleiche Anzahl an Adsorptionsplätzen angenommen werden, da die Terrassen parallel zur (001)-Ebene orientiert sind, siehe auch Abschnitt 5.4.1. Alle ISS-Messungen wurden bei 296 K vorgenommen.

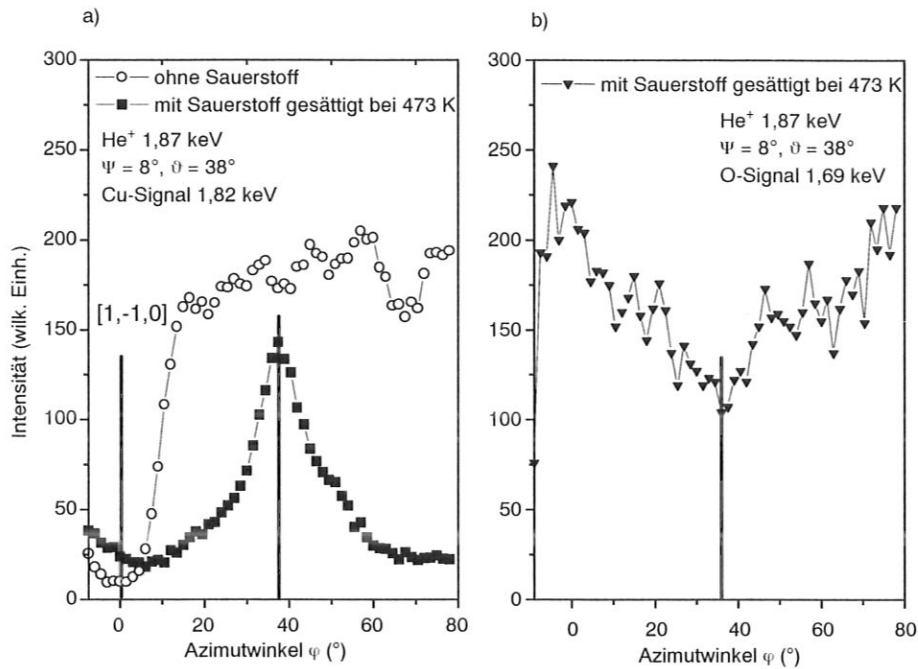


Abbildung 5.1: Azimutspektren der Cu(119)-Oberfläche, a) Cu-Signalkurven bei 1,82 keV mit und ohne Sauerstoff, b) O-Signalkurve bei 1,69 keV.

5.1.1 Langreichweitige Ordnung

Wie bereits in Abschnitt 4.1 gezeigt eignen sich insbesondere Azimutspektren dazu, die langreichweitige Ordnung einer Festkörperoberfläche zu untersuchen. Die Oberfläche wurde auch hier wiederum mit Heliumionen mit einer Energie von 1,87 keV unter streifendem Einfall mit $\psi = 8^\circ$ beschossen. Die gestreuten Ionen wurden unter einem Streuwinkel $\vartheta = 38^\circ$ in Vorwärtsstreugeometrie gemessen. In Abbildung 5.1 a) sind zum Vergleich das Azimutspektrum der Cu(119)-Oberfläche ohne Adsorbat und das Spektrum, der mit Sauerstoff gesättigten Oberfläche aufgetragen. Die Energie, die am Analysator fest vorgegeben wurde, war 1,82 keV, was der Position des Cu-Signals entspricht. Die Position wurde im Vorraus durch ein einfaches Energiespektrum unter gleichem Streuwinkel bestimmt.

Da das Cu-Signal in den Energiespektren um etwa den Faktor 100 stärker ist, als das O-Signal, ist auch das zugehörige Azimutspektrum nicht so stark verrauscht und daher besser interpretierbar. Abbildung 5.1 b) zeigt, daß auch im O-Signal eine Struktur erkennenbar ist. Das Azimutspektrum, das mit dem Cu-Signal gemessen wurde bietet den Vorteil, daß es mit dem auf der sauberen Oberfläche gemessenen, vergleichbar ist. Anhand des Vergleichs der beiden Spektren in Abbildung 5.1 a) läßt sich schließen, daß durch die Anlagerung von Sauerstoff bei 470 K, die langreichweitige Ordnung der Oberfläche sich komplett ändert. Es entsteht eine neue langreichweitig geordnete Struktur.

Bei $\phi \approx 38^\circ$ ergibt sich im Cu-Signal-Spektrum ein Maximum und im O-Signal-Spektrum ein Minimum. Dies legt die Vermutung nahe, daß entlang der Richtung, die einem Azimutwinkel von $\phi \approx 38^\circ$ entspricht die Sauerstoffatome in einer relativ dichtgepackten Kette vorliegen und offensichtlich das „Channeling“ an einer Kette von Kupferatomen nicht möglich ist. Dies kann aber auch folgendermaßen gedeutet werden: entlang dieser azimutalen Richtung sind überwiegend Kupferatome sichtbar. Sie werden nicht durch andere Kupfer- oder Sauerstoffatome abgeschattet und die Sauerstoffatome werden durch Kupferatome abgeschattet. Da diese Richtung etwa in einem Winkel von ca. 45° zu $[1\bar{1}0]$ -Richtung liegt, hat sie eine $\langle 010 \rangle$ Orientierung und entspricht somit der Richtung der Stufenkanten der $\{104\}$ -O-Facetten, siehe auch Abschnitt 5.2.3 und 5.4.2.1.

Anhand der Azimutspektren läßt sich die Vermutung aufstellen, daß entlang der $[010]$ -Richtung sich Cu-O-Cu-Ketten ausbilden, so daß entlang dieser Richtung die O-Atome durch die Cu-Atome abgeschattet werden können und es dadurch zu einem Minimum im O-Signal-Spektrum kommt. Für Kupfer gilt, daß sie entlang des Azimuts von $\varphi = 38^\circ$ sichtbar sind.

Die ISS-Messungen an der Cu(115)-Oberfläche zeigen die gleiche Struktur (Schömann 1994, Taglauer *et al.* 1996). Die neue markante azimutale Richtung bei $\phi \approx 38^\circ$ wird der $[010]$ -Richtung zugeordnet. Es entstehen Facetten mit Stufen parallel zur $[010]$ -Richtung (Schömann 1994, Reiter 1995). Dies wird auch durch LEED-Messungen an Cu(11n) mit $n \geq 5$ bestätigt (Boulliard *et al.* 1986, Sotto 1992). Diese Beobachtung wurde auch von Algra *et al.* (1983) an der Cu(410)-Oberfläche nach Adsorption von Sauerstoff bei erhöhter Temperatur in den Azimutspektren gemacht. Auf dieser Oberfläche wurde im O-Signal entlang der Stufenkantenrichtung ein Minimum gemessen. Um aber im Detail die Oberflächenstruktur der Cu(119)-Oberfläche nach der Adsorption von Sauerstoff zu untersuchen, bedarf es der Analyse mit anderen struktursensitiven Ortsraummethoden, wie z.B der RTM.

5.1.2 Kurzreichweitige Ordnung

Mit Hilfe von ICISS-Spektren mit $\vartheta = 145^\circ$ läßt sich die kurzreichweitige Ordnung der Oberfläche untersuchen. Ein Vergleich der Spektren, die in beiden Fällen, mit und ohne Adsorbat mit Natriumionen der Energie 1,5 keV aufgenommen wurden ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Position des kritischen Winkels $\psi_c = 28^\circ \pm 1^\circ$ hat sich nicht geändert. Auch die beiden hinteren Maxima befinden sich in beiden Spektren an derselben Position. Dies spricht dafür, daß sich auch der Abstand benachbarter Cu-Atome in der ersten Lage entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung nicht verändert hat, und immer noch $a_{\parallel} = 2,56 \text{ \AA}$ beträgt. Auch hat sich offensichtlich die Schichtung der ersten zur zweiten und zur dritten Lage nicht verändert.

Aus den Azimutspektren des vorigen Abschnitts 5.1.1 ist ersichtlich, daß sich die langreichweitige Ordnung der Oberfläche komplett geändert hat. Im Vergleich dazu bedeuten die ICISS-Spektren, daß die Kupferatome und ihre nächsten Nachbarn noch die gleiche geometrische

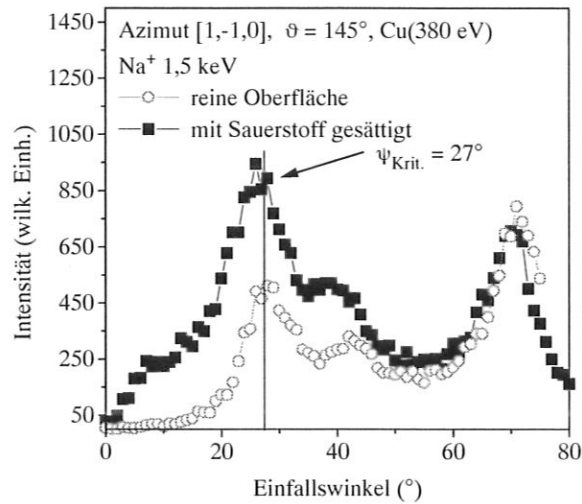


Abbildung 5.2: ICISS-Spektren, vor und nach der Adsorption von Sauerstoff bei 400 K, gemessen wurde entlang Stufenkantenrichtung $[1\bar{1}0]$ der sauberen Cu(119)-Oberfläche.

Struktur besitzen wie auf der sauberen Oberfläche. In welcher kurzreichweitigen Umgebung sich der Sauerstoff befindet kann mit Natrium-ICISS-Spektren nicht bestimmt werden. Da Natrium kaum sensitiv für niedrige Massen ist und aufgrund der geringen Masse des Sauerstoffs bei 145° Streuwinkel kein Sauerstoffsignal im Energiespektrum mehr vorhanden ist.

Der einzige markante Unterschied in den beiden ICISS-Spektren besteht in der Anzahl der Streueignisse, die in der „verbotenen Zone“ $< 60\% \psi_c$ gemessen wurden. Die Anzahl von Defekten, die zu einem Streueignis in diesem Bereich führen, hat stark zugenommen.

5.2 RTM an der Cu(119)-Oberfläche

In diesem Abschnitt wird mit Hilfe der RTM, die Struktur der Cu(119)-Oberfläche nach Adsorption von Sauerstoff bestimmt. Folgende drei Fälle wurden untersucht:

1. Es wurden etwa 1000 Langmuir ($1 \text{ Langmuir} = 1 \text{ s} \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$) Sauerstoff bei 296 K angeboten, so daß die Oberfläche gesättigt ist, siehe Abschnitt 5.2.1.
2. Der Oberfläche wird bei 296 K 70 L Sauerstoff, d. h. ein Bruchteil der Sättigungsbedeckung angeboten und anschließend wird die Probe für ca. 30 s auf 470 K hochgeheizt, siehe Abschnitt 5.2.2.
3. Bei 470 K werden 1000 Langmuir Sauerstoff angeboten, so daß die Probe gesättigt ist, siehe Abschnitt 5.2.3.

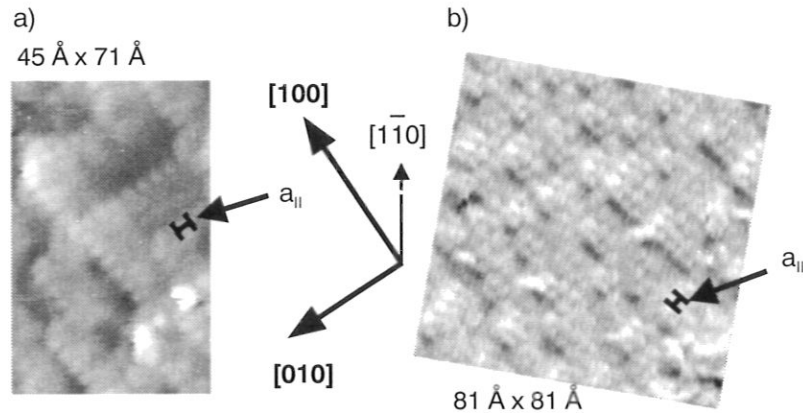


Abbildung 5.3: RTM-Aufnahmen der Cu(119)-Oberfläche mit 1000 L Sauerstoff bei 296 K, die $[1\bar{1}0]$ -Richtung entspricht der Richtung der Stufenkanten der sauberen Cu(119)-Oberfläche. Die $[010]$ - und die $[100]$ -Richtung den Stufen nach der Adsorption von Sauerstoff. Nächster Nachbarabstand $a_{||} = 3,61 \text{ \AA}$. a) RTM-Aufnahme mit analogem Rampenabzug, Parameter: $U_T = -0,56 \text{ V}$, $I_T = 1,2 \text{ nA}$, $R_T = 0,42 \text{ M}\Omega$. b) Analog differenzierte RTM-Aufnahme, Parameter: $U_T = 0,73 \text{ V}$, $I_T = 2,3 \text{ nA}$, $R_T = 0,23 \text{ M}\Omega$.

Die Ergebnisse, die an der abgekühlten Probe gemessen werden, entsprechen jeweils einem thermodynamisch stabilen Zustand der Oberfläche (Jensen *et al.* 1990a).

5.2.1 Adsorption bei Raumtemperatur

Wie die beiden Abbildungen 5.3 a) und b) zeigen, ändert sich die Cu(119)-Oberfläche durch die Adsorption von 1000 L Sauerstoff bei 296 K verglichen mit der Struktur im sauberen Zustand markant. Um dies deutlich zu machen ist jeweils die $[1\bar{1}0]$ -Richtung der Stufenkanten der sauberen Oberfläche eingetragen. Die Aufnahmen sind zudem so gedreht, daß die $[1\bar{1}0]$ -Richtung wie auch in Abschnitt 4.2 immer nach oben zeigt. Dies erleichtert die Zuordnung der neu auftretenden Richtungen $[100]$ und $[010]$. Beide RTM-Aufnahmen wurden mit kleinen Tunnelwiderständen $R_T < 0,5 \text{ M}\Omega$ aufgenommen, das entspricht einem sehr kleinen Abstand zwischen Spitze und Probe im Bereich $< 5 \text{ \AA}$. Nur so war es möglich Aufnahmen mit atomarer Auflösung aufzuzeichnen. In der Aufnahme, Abbildung 5.3 a) ist sehr deutlich eine Kette von hellen Maxima, die parallel zu der eingetragenen $[010]$ -Richtung verläuft, zu erkennen. Wie auch auf der Terrasse der sauberen Cu(119)-Oberfläche ist entlang dieser Richtung der Abstand zwischen zwei Atomen $a_{||} = (3,6 \pm 0,15) \text{ \AA}$. Wie bereits in Abschnitt 2.2 diskutiert, entsprechen die hellen Erhebungen den Kupferatomen (Chua *et al.* 1989, Kopatzki und Behm 1991, Wintterlin *et al.* 1991, Dorenbos *et al.* 1992, Ruan *et al.* 1993, Buisset *et al.* 1996). Die Sauerstoffatome, die in diese umstrukturierte Oberfläche eingebaut sein müssen, sind, da sie als dunkle Stellen zwischen den hellen auftreten, nicht erkennbar. Da es von den gewählten Tunnelparametern abhängt wie stark der Kontrast ist, kann man die Position der

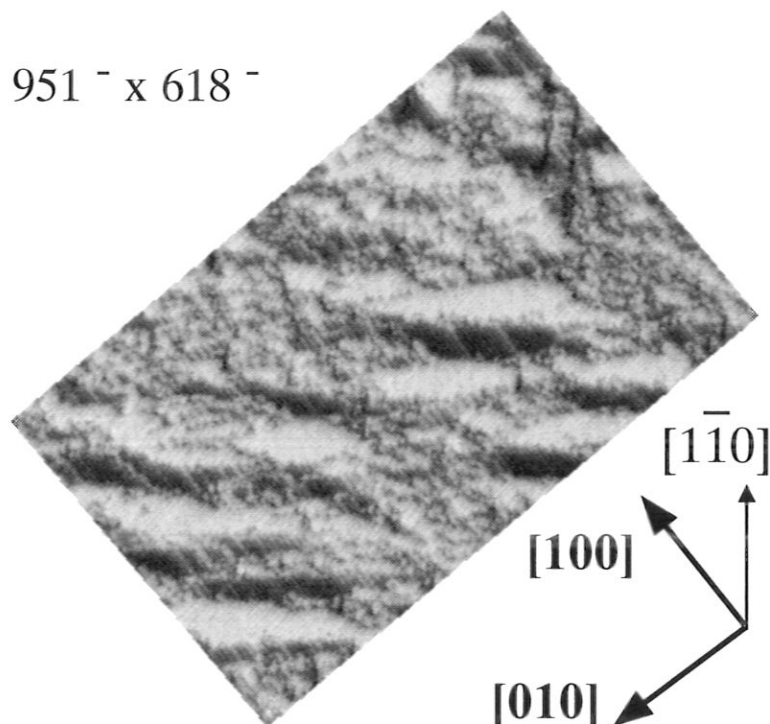


Abbildung 5.4: Analog differenzierte RTM-Aufnahme der Cu(119)-Oberfläche nach Adsorption von 70 L Sauerstoff bei 296 K und anschließendem Heizen auf 470 K, Parameter: $U_T = 1,05 \text{ V}$, $I_T = 1,0 \text{ nA}$, $R_T = 1,05 \text{ M}\Omega$.

Sauerstoffatome aus den RTM-Aufnahmen nicht bestimmen. Dies gilt auch für alle weiteren RTM-Aufnahmen, die an der Kupferoberfläche nach der Adsorption von Sauerstoff gemessen wurden.

Aus den zwei Abbildungen 5.3 a) und b) läßt sich, basierend auf der Position der Kupferatome die neu entstandene Struktur $p(1 \times 1)$ bestimmen. Diese Struktur tritt auf den Terrassen, die durch Stufen parallel zu den beiden Richtungen $[100]$ und $[010]$ begrenzt werden, auf. Die Größe der Terrassen weist keine Regelmäßigkeit auf, sie ist im Bereich von einigen 10 \AA . Die Cu(119)-Oberfläche wird durch Chemisorption von Sauerstoff bei 296 K mesoskopisch rauh. Wie in Abschnitt 5.2.3 noch gezeigt wird, kann man die Ausbildung dieser Stufen als einen Ansatz zur Facettierung bezeichnen.

5.2.2 Adsorption von 70 L Sauerstoff

Am Beispiel für ein Angebot von 70 Langmuir Sauerstoff bei 296 K mit anschließendem Heizen auf 470 K, wo die Probe für ca. 30 s gehalten wird, wird erläutert wie die Cu(119)-Oberfläche sich verändert, siehe hierzu Abbildung 5.4. Es ist zu beobachten, daß nur einzelne Bereiche eine regelmäßige Struktur ausbilden. In diesen Gebieten verlaufen die Stufen parallel zu den

beiden Richtungen [100] und [010]. Es bilden sich Teilflächen auf denen nur Stufen parallel zu einer der beiden Richtungen vorkommen. An diese schließen sich Flächen mit Stufen um 90° gedreht zur ersten an. Auf beiden Arten von Facetten sind die Terrassen, die sich zwischen den Stufen befinden regelmäßig angeordnet und haben immer denselben Abstand $d = (7,3 \pm 0,2) \text{ \AA}$ voneinander. Es konnten auf diesen Flächen keine RTM-Aufnahmen mit atomarer Auflösung gemessen werden, da die Mobilität der frei diffundierenden Atome zu groß war. Bei niedrigen Tunnelwiderständen und damit geringem Abstand stoßen Spitze und Probe zusammen. Dadurch wird lokal die Struktur zerstört.

Es zeigte sich, daß in Abhängigkeit von der Menge des angebotenen Sauerstoffs die Anzahl solcher regelmäßiger Bereiche und auch ihre Größe von im Mittel 400 \AA bei 70 L auf im Mittel 1000 \AA bei 1000 L bei 470 K zunahm. Die Größe der Facetten definiert sich über die Länge der Verbindungslinie der beiden zu 90 % die Oberfläche bedeckenden Facetten. Die rauhen Bereiche neben den facettierten Bereichen zeigen zwar dieselben Stufenrichtungen, aber die Abstände zwischen den Terrassen, die durch die Stufen begrenzt werden sind unregelmäßig, siehe auch Abschnitt 5.2.1. Es zeigte sich, daß im Vergleich zu den Aufnahmen für den Fall der Sättigung bei 470 K in Abschnitt 5.2.3 hier nicht die gesamte Oberfläche in regelmäßige Facetten zerfällt.

5.2.3 Adsorption von 1000 L Sauerstoff bei 470 K

Unter den Bedingungen, $T = 470 \text{ K}$ und 1000 Langmuir Sauerstoff entsteht eine neue Struktur auf der Cu(119)-Oberfläche, es liegt nun vollständige Facettierung vor, siehe Abbildung 5.5. Zu 90 % setzt sich die Cu(119)-Oberfläche nach der Adsorption von Sauerstoff aus zwei Flächen zusammen, es ist jedoch auch eine mit 10 % Anteil vorkommende dritte Teilfläche zu erkennen. Die Struktur ähnelt in der Übersichtsaufnahme einem Gebirge. Die ersten beiden Facetten entsprechen den Flanken von Bergrücken und die dritte bildet den Abschluß der Bergrücken. Das Aussehen der Cu(119)-Oberfläche hat sich im Vergleich zu der sauberen Oberfläche komplett verändert, die auf den ersten Blick markante Richtung ist im unteren Teil des Bildes eingezeichnet. Sie ist nahezu senkrecht zur Stufenkantenrichtung $[1\bar{1}0]$ der sauberen Oberfläche. Im weiteren soll sie die Bezeichnung „Grat“ erhalten, weil die Oberfläche wie ein Gebirge mit Bergen und Tälern aussieht und die Bergrücken diesen langen Grat aufweisen. Um den drei Facetten eine Orientierung zuzuordnen zu können, muß man den gewählten Ausschnitt verkleinern und die Tunnelparameter so verändern, daß der Abstand zwischen Spitze und Probe kleiner wird. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.6 zu sehen. Auch hier ist wieder der Grat eingetragen. Zusätzlich sind noch die Bezeichnungen für die drei Facetten aufgeführt. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 5.7 ein Kugelmodell zu sehen, das die Oberfläche nach der Adsorption von Sauerstoff darstellt. Es wurden jedoch keine Sauerstoffatome eingezeichnet und auf die Darstellung möglicher Rekonstruktionen und Relaxationen der Terrassen

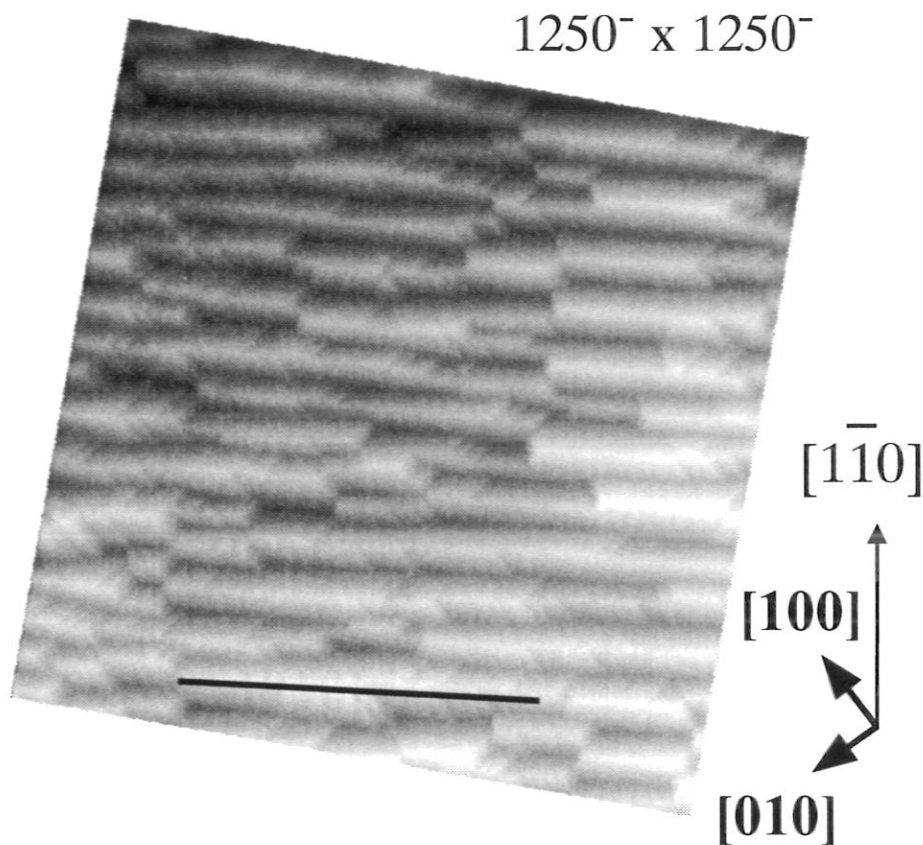


Abbildung 5.5: Analog differenzierte RTM-Aufnahme der Cu(119)-Oberfläche nach Adsorption von 1000 L Sauerstoff bei 470 K, Parameter: $U_T = -0,42$ V, $I_T = 0,6$ nA, $R_T = 70$ M Ω .

der Facetten verzichtet, um das Kugelmodell nicht unnötig zu verkomplizieren.

Es zeigt sich, daß die Cu(119)-Oberfläche nun vollständig facettiert ist, sie ist aus folgenden drei Teilflächen aufgebaut: der (104)-O-Facette, der (014)-O-Facette und der (001)-O-Facette. Die ersten beiden Flächen sind von ihrer Art und Struktur her identisch und nur um 90° zu einander verkippt, weshalb im folgenden immer nur eine der beiden stellvertretend genannt und beschrieben wird. Die Zuordnung welcher Art die Teilflächen jeweils sind erfolgt aufgrund ihrer atomaren Struktur. Die dritte Teilfläche stellt elongierte Terrassen der $\{104\}$ -O-Facetten dar. Sie treten in unterschiedlicher Länge auf, aber immer in ganzzahligen Vielfachen des monoatomaren Stufenabstandes $d = 7,3$ Å der Cu(410)-Oberfläche. Die atomare Struktur wird im Rahmen der Diskussion vorgestellt und mit Messungen aus der Literatur verglichen, siehe Abschnitt 5.4.2.

Anhand von Aufnahmen mit atomarer Auflösung ist die Orientierung des Gattes bestimmbar. Er ist immer abwechselnd aus Terrassen mit 4,5 Atomen, das entspricht einer Terrasse auf der (119)-Oberfläche und 3,5 Atomen, entsprechend einer Terrasse der (117)-Oberfläche,

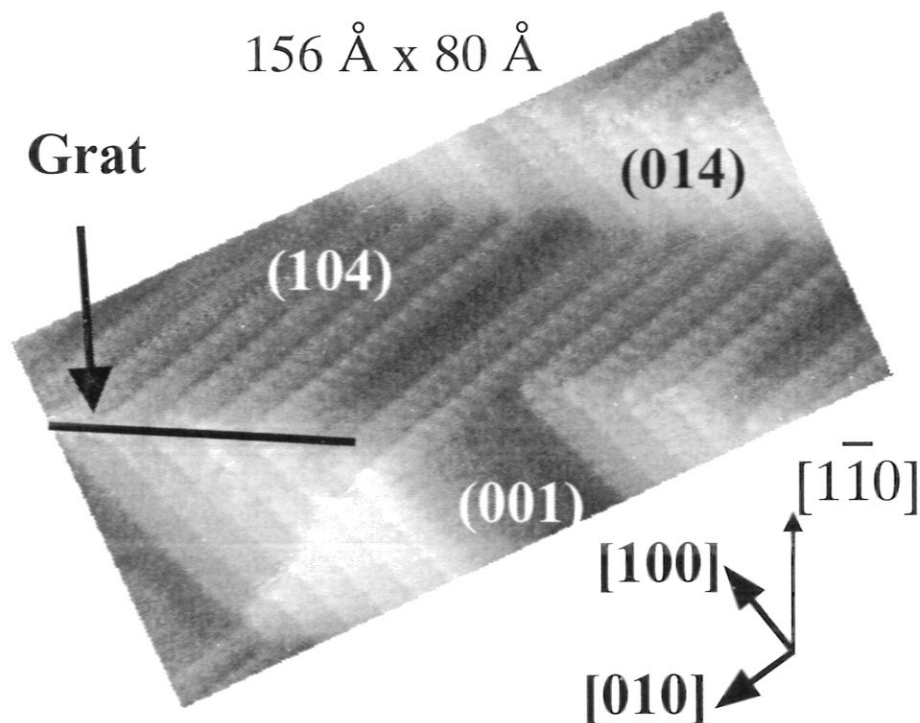


Abbildung 5.6: Undifferenzierte RTM-Aufnahme der Cu(119)-Oberfläche nach Adsorption von 1000 L Sauerstoff bei 470 K, Parameter: $U_T = -0,2$ V, $I_T = 5,0$ nA, $R_T = 40$ M Ω .

zusammengesetzt (Lloyd und Woodruff 1993). Da er senkrecht zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung verläuft kann man ihm die Richtung $[44\bar{1}]$ zuordnen, diese ist senkrecht zur $[118]$ -Richtung. Die zur $[118]$ -Richtung benachbarten Vizinalflächen sind die (117) - und die (119) -Oberfläche. Eine Cu(118)-Oberfläche mit regelmäßigen Terrassen parallel zur (001) -Ebene existiert nicht, sie hat Terrassen, die parallel zur (110) -Ebene orientiert sind.

Auch die Terrassen der neu gebildeten $\{104\}$ -O-Teilflächen sind wie die Terrassen der (119) -Oberfläche (001) orientiert (Algra *et al.* 1983, Lloyd und Woodruff 1993, Knight *et al.* 1997). Die Ausbildung der dritten Teilfläche, bzw. ihre Orientierung und Größe ist dadurch bedingt, daß im Mittel die makroskopische Orientierung der Probe erhalten bleibt (Boulliard *et al.* 1986). Die Ursache für die Facettierung wird im Rahmen der Diskussion in Abschnitt 5.4 beschrieben.

Wie bereits in Abschnitt 5.2.1 werden den Maxima die Kupferatome zugeordnet. Die Sauerstoffatome und ihre Position können aus den gezeigten Aufnahmen nicht bestimmt werden, dies ist nur möglich, wenn ein Stück saubere und ein Stück facettierte Oberfläche nebeneinander in derselben Aufnahme mit exakt den gleichen Tunnelparametern vorkommen. Auf den hier gezeigten Vizinalflächen ist das nicht möglich. Durch einen Vergleich mit LEED-Messungen an anderen Cu(11n)-Oberflächen ist es möglich, die Struktur der Facetten im

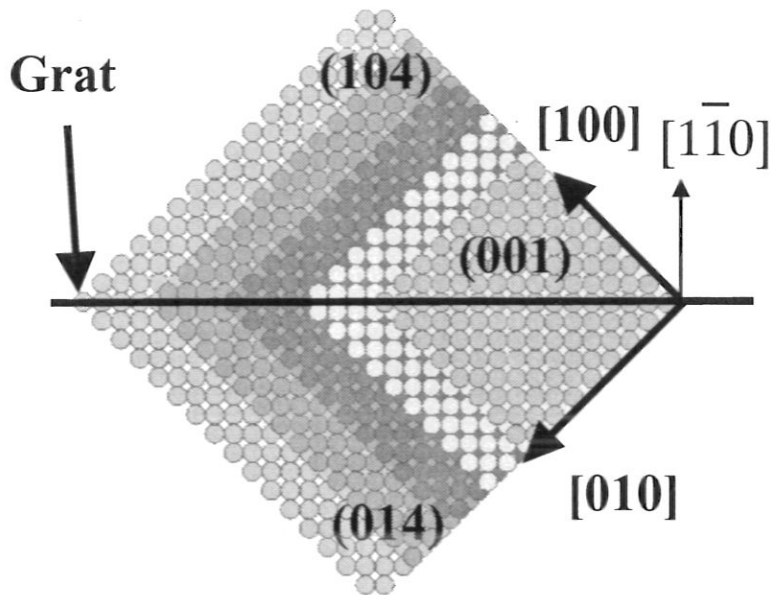


Abbildung 5.7: Schematisches Kugelmodell der facettierten Cu(113)-Oberfläche. Es ist die Detailansicht der drei Facetten dargestellt, es wurde der Übersichtlichkeit halber kein Sauerstoff, keine Rekonstruktion und keine Relaxation auf den Terrassen der Facetten berücksichtigt.

Detail und damit auch die Position der Sauerstoffatome zu bestimmen, siehe Abschnitt 5.4.

5.3 RTM an der Cu(113)-Oberfläche

Auf der saubereren Cu(113)-Oberfläche treten zusätzlich zu den monoatomaren Stufen noch Doppelstufen auf, siehe Abschnitt 4.3. Lokal ist die Dichte der Doppelstufen sehr hoch, so daß sie dazu dienen können, eine lokale Abweichung, verursacht durch die mesoskopische Struktur des Einkristalls, aufzuheben. Mit dem verwendeten Besocke-Rastertunnelmikroskop sind keine Aufnahmen mit mehr als 5000 Å möglich. Deshalb kann eine mesoskopische Struktur der Oberfläche, z. B. verursacht durch die mechanische Politur, nur vermutet werden. Im Lichtmikroskop wiesen alle untersuchten Kupferkristalle eine Welligkeit in der Größenordnung von einigen 10 µm auf. Das Auftreten von zwei verschiedenen Strukturen nach der Adsorption von Sauerstoff könnte dadurch erklärt werden.

Bei gleicher Präparation treten zwei gänzlich verschiedene Rekonstruktionen auf, was sich nicht nur mikroskopisch bemerkbar macht. Die eine Struktur sieht aus wie eine unregelmäßige Perlenkette und soll deshalb im weiteren so genannt werden. Die andere wird am besten durch den Begriff blockartig beschrieben. Diese beiden Strukturen werden nun in Abschnitt 5.3.1 und 5.3.2 vorgestellt. Wichtig ist noch anzumerken, daß hier bereits mit 100 Langmuir Sauerstoff die Oberfläche gesättigt war. Höhere Angebote lieferten dieselben Strukturen, aber

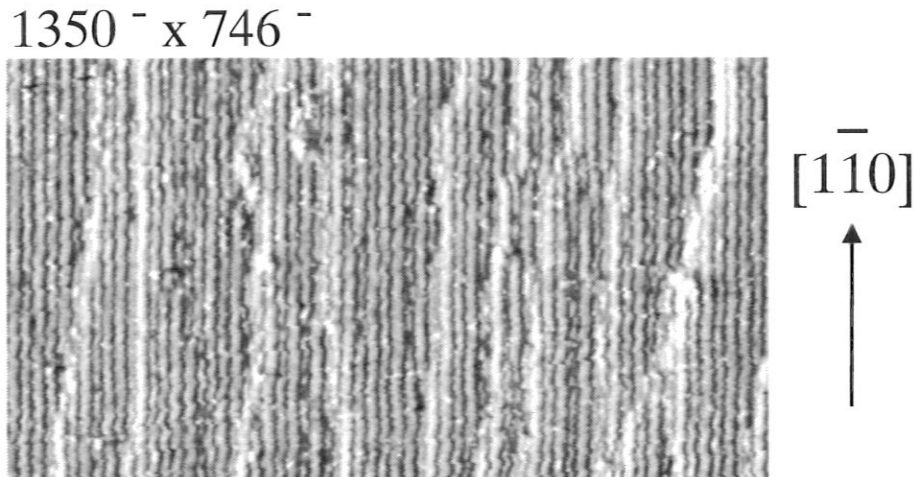


Abbildung 5.8: Analog differenzierte RTM-Aufnahme der Cu(113)-Oberfläche nach der Adsorption von 100 L Sauerstoff bei 470 K, Parameter: $U_T = 4,98$ V, $I_T = 0,9$ nA, $R_T = 5500$ M Ω .

es gelangen keine Aufnahmen mit atomarer Auflösung. Der Sauerstoff wurde gleichzeitig, während die Probe auf 473 K geheizt wurde, angeboten, danach kühlte sie im Vakuum ab.

5.3.1 Blockartige Struktur

In Bereichen, in denen die Doppelstufen weit entfernt voneinander auftraten, bildeten sich die blockartige Strukturen aus, die nach der Adsorption von 100 L Sauerstoff bei 470 K entstanden, siehe Abbildung 5.8. Die Doppelstufen sind in dieser analog differenzierten Aufnahme als sehr helle Struktur zu erkennen. Es sind neun solche hellen Streifen zu erkennen, die nahezu parallel zur Stufenkantenrichtung $[1\bar{1}0]$ verlaufen. In der Übersichtsaufnahme Abbildung 5.8 ist gerade noch die lokale Struktur erkennbar. Ändert man jedoch den Rasterausschnitt und die Tunnelparameter, so erhält man die undifferenzierte Aufnahme in Abbildung 5.9. Hier sind deutlich die Blöcke im Abstand $d = (25 \pm 5)$ Å zu erkennen, das entspricht etwa dem sechsfachen des Stufenabstandes $d_{(113)} = 4,3$ Å der monoatomaren Stufen der sauberen Cu(113)-Oberfläche. Jeder Block besteht aus vier zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung parallelen Reihen von Atomen mit je $(4,2 \pm 0,2)$ Å Abstand zueinander. Entlang dieser Reihen haben die hellen Erhebungen den Abstand $a_{\parallel} = (5,2 \pm 0,2)$ Å zu einander. Dies entspricht dem doppelten des nächsten Nachbarabstands entlang der monoatomaren Stufenkanten auf der sauberen Oberfläche. Die Blöcke sind zueinander um $(2,6 \pm 0,2)$ Å in $[1\bar{1}0]$ -Richtung versetzt. Auch hier ist die Position der Sauerstoffatome nicht bestimmbar.

Diese Struktur wurde auch an der Cu(115)-Oberfläche nach Adsorption von Sauerstoff auf der (113)-O-Facette gemessen (Reiter 1995). Die Rekonstruktion ist der Cu(110) $p(2 \times 1)$ -O Struktur ähnlich (Dürr 1990), nur die Trennung in Blöcke fehlt. Die monoatomaren Stufen

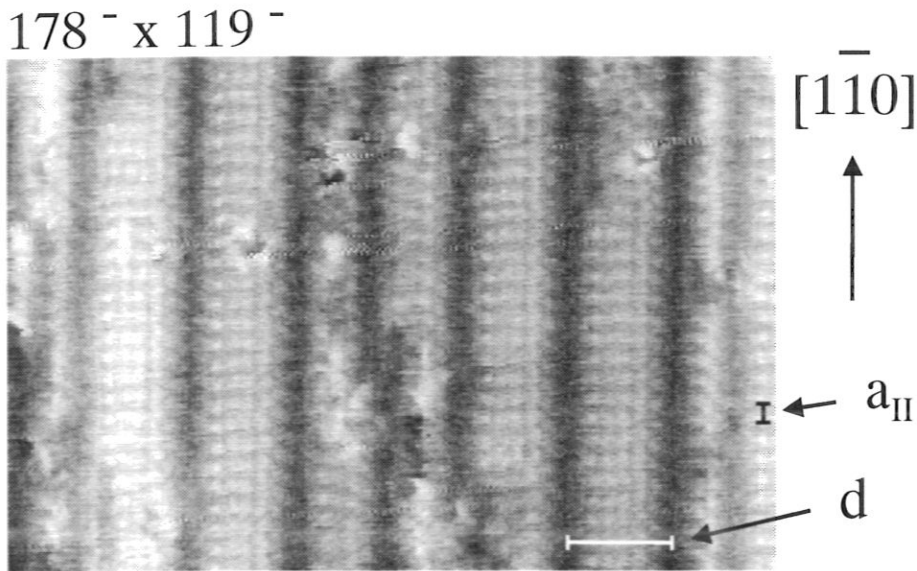


Abbildung 5.9: Undifferenzierte RTM-Aufnahme der mit 100 L Sauerstoff gesättigten Cu(113)-Oberfläche, Parameter: $U_T = 1,16 \text{ V}$, $I_T = 1,6 \text{ nA}$, $R_T = 725 \text{ M}\Omega$.

der sauberen Oberfläche sind in $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung um jeweils $1,28 \text{ \AA}$ zueinander versetzt. Da innerhalb der Blöcke kein Versatz zu finden ist, erfordert dies erstens, daß nicht nur die oberste Cu-Atomlage von der Rekonstruktion betroffen ist und zweitens, daß die Blöcke zueinander jeweils um $2,56 \text{ \AA}$ versetzt sind. Wie stark und in welcher Art die tieferen Atomlagen rekonstruiert sind, kann mit Hilfe der RTM und der ISS nicht bestimmt werden.

5.3.2 Perlenkettenartige Struktur

Begibt man sich zu Bereichen der Oberfläche, die sich durch eine höhere Dichte an Doppelstufen im sauberen Zustand auszeichnen, so ergibt sich nach der Adsorption von Sauerstoff, die in Abbildung 5.10 dargestellte Struktur. In der Übersicht ist schwach die perlenkettenartige Struktur zu sehen, die in Abbildung 5.11 im Detail dargestellt ist. Zunächst jedoch zu Abbildung 5.10, hier haben sich Strukturen mit einem Winkel von $\pm (35^\circ \pm 5^\circ)$ zur $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung ausgebildet. Sie laufen in einem Grat senkrecht zur $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung zusammen. Es könnte sich hierbei um den Grat handeln, der durch $\{104\}$ -O-Facetten entsteht, nur daß er auf der Cu(113) so steil ist, daß ihn die doch relativ flache Tunnelspitze mit einem Verrundungsradius von ca. 100 \AA nicht aufzeichnen kann, und die zugehörigen $\{104\}$ -O-Facetten ebenfalls nicht.

Da auf den Flächen zwischen diesen markanten Strukturen offensichtlich eine (113)-Fläche mit adsorbatbedingter Rekonstruktion vorliegt, kann sich diese Struktur nur bei genügend großer lokaler Abweichung von der $[113]$ -Richtung ausbilden. Nur lokale Abweichungen von

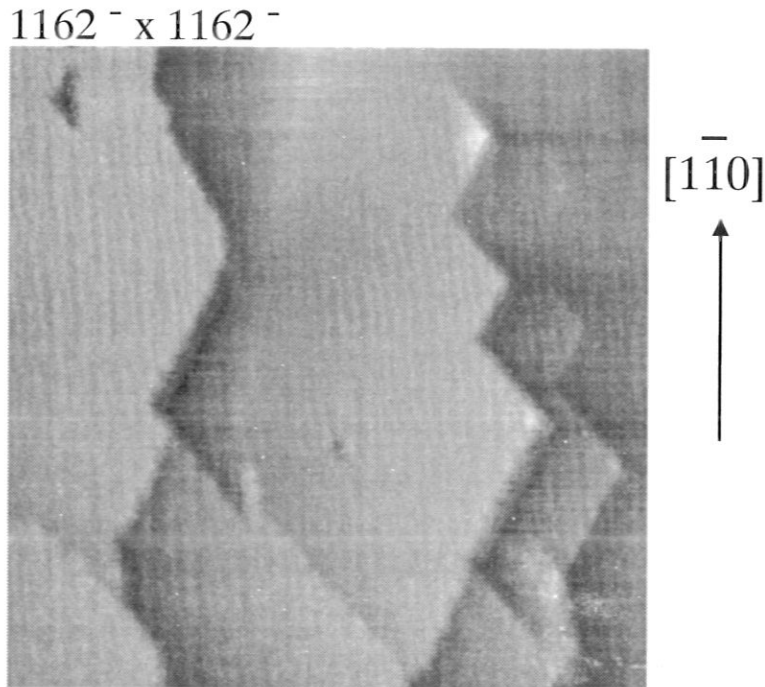


Abbildung 5.10: RTM-Übersichtsaufnahme der Cu(113)-Oberfläche nach der Adsorption von 100 L Sauerstoff bei 470 K, mit analogem Rampenabzug. Parameter: $U_T = 0,79$ V, $I_T = 1,1$ nA, $R_T = 718$ M Ω .

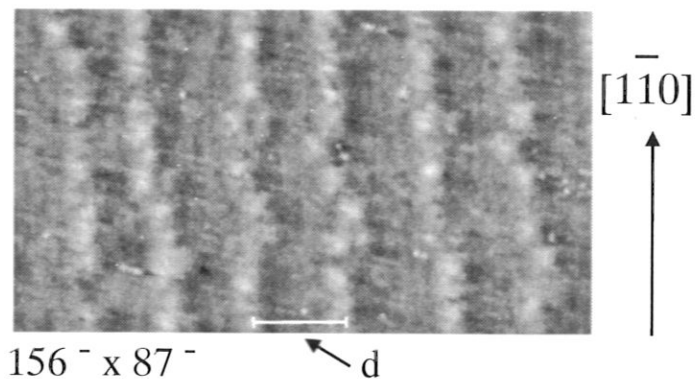


Abbildung 5.11: RTM-Detailaufnahme der mit 100 L Sauerstoff gesättigten Cu(113)-Oberfläche, mit analogem Rampenabzug. Parameter: $U_T = 0,51$ V, $I_T = 7,1$ nA, $R_T = 72$ M Ω .

der idealen Orientierung um einige Grad erscheint als mögliche Ursache dafür, daß bei gleicher Präparation an unterschiedlichen Stellen so verschiedene Rekonstruktionen der Cu(113)-Oberfläche vorliegen. Nimmt man als Referenz den Winkel $\gamma_{[113]} = 25,24^\circ$ den die [113]- mit der [001]-Richtung einschließt, so ist die nächst mögliche Vizinalfläche erst bei $\gamma_{[115]} = 15,79^\circ$ gegeben. Selbst Abweichungen von $\gamma_{[113]}$ um einige Grad würden noch keine neue Vizi-

nalfläche ergeben, sondern lediglich die Anzahl an Defekten, wie z.B. die der Doppelstufen lokal erhöhen. Dies gilt für den sauberen wie den mit Sauerstoff gesättigten Zustand der Probe.

In Abbildung 5.11 sind die perlenkettenartigen Strukturen im Detail abgebildet. Die Ketten haben im Mittel etwa $d = (30 \pm 5)$ Å Abstand voneinander. Teilweise sind darunterliegende Strukturen zu erkennen, diese weisen den Abstand von 4,2 Å auf wie ihn auch die monoatomaren Stufen der sauberen Oberfläche haben. Auf jeder 5. oder 6. monoatomaren Stufe sitzt eine Überstruktur, auf der wiederum diese ganz hellen Atome in sehr unregelmäßiger Reihenfolge sitzen. Diese Struktur ist unter Bedingungen, wie die für Aufnahmen mit atomarer Auflösung notwendig sind, nicht stabil, sie wird von der Spitze zerstört. Eine Abschätzung der herrschenden Energien mit den Parametern von Abbildung 5.11 ergibt: 0,51 eV. Im Vergleich dazu beträgt die Bindungsenergie zwischen zwei Kupferatomen 0,3 eV ohne Adsorbat (Jensen *et al.* 1990a, Besenbacher *et al.* 1992). Da hier eine komplizierte Rekonstruktion vorliegt, können auch geringere Bindungsenergien vorkommen, so daß es für Tunnelwiderstände < 50 M Ω zur Zerstörung dieser Struktur kommen kann.

5.4 Diskussion

5.4.1 Anfangshaftkoeffizient der Cu(119)-Oberfläche

In diesem Abschnitt wird an der Cu(119)-Oberfläche der Anfangshaftkoeffizient $S(0)$ für Sauerstoff bestimmt und mit den Literaturdaten verglichen. Der Haftkoeffizient definiert sich über das Verhältnis der Teilchenstöße, die zu einer Adsorption führen, zur Gesamtzahl der an der Oberfläche stattfindenden Stöße von Adsorbatgasteilchen. Da die Haftkoeffizienten stark von der geometrischen Struktur, d. h. der Konzentration der auf der Oberfläche vorkommenden Ecken- und Kantenatome abhängen, sind sie stark von den bereits an der Oberfläche angelagerten Adsorbatteilchen abhängig (Henzler und Göpel 1994). Als Anfangshaftkoeffizient bezeichnet man den Koeffizienten, wo an der Oberfläche noch kein Adsorbat angelagert ist. Er ist ein Maß dafür wie schnell die reine Oberfläche mit dem Adsorbat bedeckt wird, große Werte bedeuten eine schnelle Adsorption. Schnell bedeutet es sind nur wenige Langmuir Adsorbat notwendig um die Oberfläche mit dem Adsorbat zu sättigen.

Die Sensitivität der Ionen für verschiedene Massen in und auf der Oberfläche der zu untersuchenden Probe ist bereits in Abschnitt 2.1.2 kurz erläutert worden. In diesem Fall ist die gesättigte Probe und die hier auftretende auf den Probenstrom normierte Intensität die Basis, um die Sensitivität der Heliumionen bezüglich der beiden Atomsorten zu definieren. Für Cu muß die Änderung des Signals aufgrund der Abschattung der Cu-Atome durch bereits angelagerte O-Atome berücksichtigt werden. Um den Anfangshaftkoeffizienten der Cu(119)-Oberfläche bestimmen zu können, werden der zunächst reinen Oberfläche nach und nach

mehr O_2 -Moleküle angeboten, die nach der Dissoziation dann an der Oberfläche adsorbieren. Nach jedem Adsorptionsschritt wird ein Energiespektrum mit 1,87 keV Heliumionen und $\vartheta = 38^\circ$, $\psi = 19^\circ$ aufgenommen. Während des Einlasses von Sauerstoff war kein Helium in der Kammer. Zur Bestimmung des Anfangshafkoeffizienten eignen sich insbesondere Heliumionen, da sie aufgrund ihrer geringen Masse die Adsorbatschicht an der Oberfläche nicht zerstören. Die ioneninduzierte Desorption und Defekterzeugung spielt deshalb keine Rolle.

Mit Hilfe der Gleichung 5.1 läßt sich an der gesättigten Oberfläche die Bedeckung durch das Adsorbat bestimmen (Schömann 1994). Die unterschiedliche Sensitivität der Ionen für beide Atomsorten ist hier bereits enthalten:

$$\Theta_{eff}(I_O) = \frac{I_O}{I_O + \frac{I_{Cu} \cdot I_{Os}}{I_{Cuv} - I_{Cus}}} \quad (5.1)$$

mit:

$\Theta_{eff}(I_O)$ - effektive Bedeckung mit Sauerstoff,

I_O - integrale Intensität des Sauerstoffsignals,

I_{Cu} - integrale Intensität des Kupfersignals,

I_{Cuv} - integrale Intensität des Kupfersignals der sauberen Oberfläche,

I_{Cus} - integrale Intensität des Kupfersignals der gesättigten Oberfläche,

I_{Os} - integrale Intensität des Sauerstoffsignals der gesättigten Oberfläche.

Um Θ_{eff} an der mit Sauerstoff gesättigten Cu(119)-Oberfläche bestimmen zu können, wurden Energiespektren bei verschiedenen Streuwinkeln aufgenommen. Es zeigte sich, daß für kleine Streu- und Einfallswinkel durch die Abschattung der Kupferatome durch die Sauerstoffatome eine zu hohe Bedeckung im Bereich von $\Theta_{eff} \approx 0,9$ bestimmt wird. Erst ab einem Streu- und Einfallswinkel von 120° bzw. 60° , ist es möglich die Bedeckung der Oberfläche zu bestimmen. Der hieraus bestimmte Wert für die Bedeckung beträgt $\Theta_{eff} = (0,52 \pm 0,05)$. Dies entspricht etwa 0,5 Monolagen Sauerstoff, d. h. pro zwei Kupferatome wird ein Sauerstoffatom angelagert (Besenbacher *et al.* 1991).

Die aus den Energiespektren bestimmten integralen Intensitäten des O-Signals sind in Abhängigkeit vom Sauerstoffangebot in Abbildung 5.12 dargestellt. Die mit dem Probenstrom normierten Werte sind bezogen auf die Intensität bei Sättigung der Oberfläche durch das Adsorbat dargestellt. Aus diesem Meßwerten kann man nun durch anpassen der theoretischen Kurve nach Gleichung 5.2 den Anfangshafkoeffizienten $S(0)$ bestimmen. Basis für Gleichung 5.2 ist ein Kinetikmodell zweiter Ordnung nach King und Wells (1974):

$$I_O(x_O) = \frac{I_{Os}}{1 + \frac{\Theta_{eff} \cdot N_0}{2 \cdot S(0) \cdot x_O}} \quad (5.2)$$

mit:

x_O - Sauerstoffangebot umgerechnet in die Anzahl der O_2 -Moleküle im Rezipienten,

I_{Os} - integrale Signalintensität in der Sättigung,

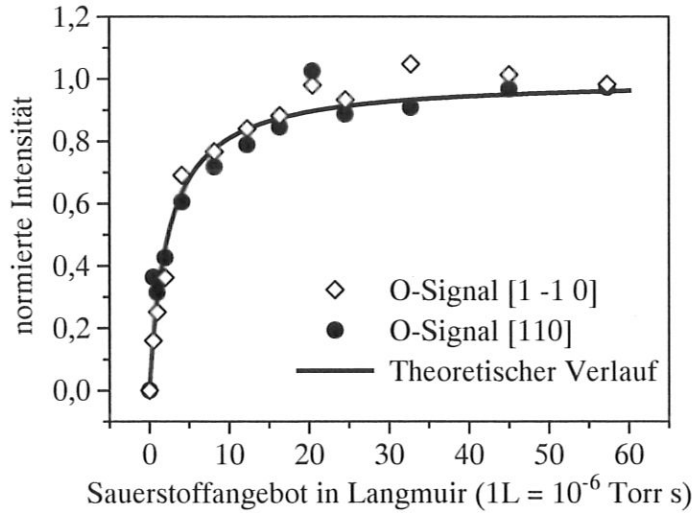


Abbildung 5.12: Bedeckung in Abhängigkeit vom Angebot für Cu(119) gemessen mit 1,87 keV Heliumionen, $\vartheta = 38^\circ$ und $\psi = 19^\circ$ bei 296 K. Die angepaßte mit Gleichung 5.2 bestimmte Kurve wurde nach Taglauer *et al.* (1996) berechnet und daraus der Parameter $S(0)$ bestimmt. Die Symbole \diamond entsprechen Messungen entlang des Azimuts parallel zur Stufenkantenrichtung $[1\bar{1}0]$ und \bullet senkrecht dazu.

Θ_{eff} - Bedeckung in der Sättigung,

N_0 - Dichte der Kupferatome an der Oberfläche,

$S(0)$ - Anfangshaftkoeffizient,

2 - gilt wegen der Dissoziation der O_2 -Moleküle.

Da die Bestimmung des Angebots einen relativ großen Fehler von 5 % aufweist und auch die Bedeckung nur mit etwa 5 % Genauigkeit bestimmt werden kann, ist der Wert für $S(0)$ mit ca. 10 % Fehler behaftet. Der große Fehler für $S(0)$ kommt zum einen durch die Druckmessung zustande, zum anderen ist die Bestimmung von N_0 mit der Unsicherheit behaftet, daß die Dichte der Oberflächenatome bei einer Vizinalfläche, an der das Adsorbat sich anlagert nur grob abgeschätzt werden kann. Berücksichtigt man nur die Stufenkantenatome in N_0 so fällt $S(0)$ zu niedrig aus, da sich auch auf den Terrassen Sauerstoffatome anlagern können. Nimmt man jedoch alle Atome, die in der Aufsicht sichtbar sind, und projiziert sie in die (119)-Ebene so fällt N_0 zu hoch aus. Um die Abschätzung bei der gewählten Streugeometrie zu berücksichtigen und um den durch Anpassung der Gleichung 5.2 an die Meßwerte bestimmten Wert für $S(0)$ mit den Daten aus der Literatur vergleichen zu können, wurde wie auch in der Literatur vorgeschlagen der Wert von N_0 für eine (001)-Oberfläche genommen (Schömann 1994, Taglauer *et al.* 1996).

Basierend auf den gemessenen Intensitätswerten wurde mit Hilfe von Gleichung 5.2 $S(0) = (0,46 \pm 0,05)$ bestimmt, mit $\Theta_{eff} = 0,5$. Der gemessene Wert für $\Theta_{eff} = (0,52 \pm 0,01)$ stimmt sehr gut mit den Literaturwerten überein. Es wurde $\Theta_{eff} = 0,5$ gewählt, weil dieser Wert

auch an anderen Cu(11n)-Oberflächen bestimmt wurde. So wurde an Cu(115) (Schömann 1994, Taglauer *et al.* 1996) und anderen (11n)-Kupferoberflächen mit $5 \leq n \leq 15$ (Sotto 1992), sowie an anderen Kupferoberflächen wie z.B. Cu(001) (Wuttig *et al.* 1989a, Wuttig *et al.* 1989b, Besenbacher *et al.* 1991) und Cu(110) (Feidenhans'l *et al.* 1991, Kern *et al.* 1991, Besenbacher *et al.* 1991, Dorenbos *et al.* 1992, Ruan *et al.* 1993, Buisset *et al.* 1996), jeweils die Sättigungsbedeckung $\Theta_{eff} = 0,5$ für Sauerstoff gemessen. Mit Hilfe der NRA (Nuclear Reaction Analysis) wurde an Cu(100) der Wert 0,75 gemessen, an der gleichen Oberfläche wurde mit AES (Auger Electron Spectroscopy) $\Theta_{eff} = 0,5$ bestimmt. Der Vergleich zeigt, daß nicht nur die oberste Atomlage mit Sauerstoff gesättigt ist, sondern, daß auch in tiefere Lagen Sauerstoffatome eingebaut werden. Der Unterschied kommt durch die unterschiedliche Tiefensensitivität der beiden Methoden zustande (Boulliard 1987, Cohen *et al.* 1995).

Ein Vergleich von $S(0)$ mit Ergebnissen an Kupferoberflächen, die (001), bzw. deren Terrassen (001) orientiert sind, zeigt:

- $S(0) = 0,03$ für Cu(001) (Hofmann *et al.* 1978),
- $S(0) = (0,3 \pm 0,02)$ für Cu(115) (Schömann 1994, Taglauer *et al.* 1996),
- $S(0) = (0,4 \pm 0,04)$ für Cu(104) (Algra 1981, Algra *et al.* 1983),
- $S(0) = (0,46 \pm 0,05)$ für Cu(119), aus dieser Arbeit.

Es wurde jeweils $N_0 = N_0(001)$ gewählt und alle Oberflächenatome als Adsorptionsplatz zugelassen. Zunächst ist direkt ersichtlich, daß auf Oberflächen vizinal zur (001)-Ebene durch die höhere Stufendichte der Anfangskoeffizient im Vergleich zur (001)-Ebene zunimmt. Die beiden Werte für Cu(119) und Cu(104) liegen nah beieinander. Die drei Vizinalflächen unterscheiden sich in ihrer Stufendichte für monoatomare Stufen: Cu(115) hat 0,156 Stufen pro Å, Cu(104) 0,137 Stufen pro Å und Cu(119) 0,085 Stufen pro Å. Es wäre eigentlich zu erwarten, daß $S(0)$ für Cu(119) am kleinsten ist und der Wert für Cu(115) deutlich größer ausfällt.

Bei der Cu(115)-Oberfläche haben RTM-Aufnahmen gezeigt, daß die monoatomaren Stufen keine Kinken aufweisen und sich Doppelstufen ausbilden. Die Dichte der Doppelstufen ist deutlich geringer, etwa alle 100 Å tritt eine Doppelstufe auf. Die Dichte beträgt 0,01 Doppelstufen pro Å (Reiter 1995, Reiter und Taglauer 1996). Deshalb ist $S(0)$ für Cu(115) vergleichsweise niedrig. Für Cu(115) und Cu(119) skaliert $S(0)$ nicht mit der Dichte der fluktuierenden Stufen. Die Cu(410)-Oberfläche hat entlang der [010]-Richtung Stufen mit der maximalen Kinkendichte (Lloyd und Woodruff 1993) und dennoch besitzt sie einen niedrigeren $S(0)$ Wert als die Cu(119)-Oberfläche. So daß die genaue Ursache für das unterschiedliche Verhalten verschieden orientierter gestufter Oberflächen noch ungeklärt ist.

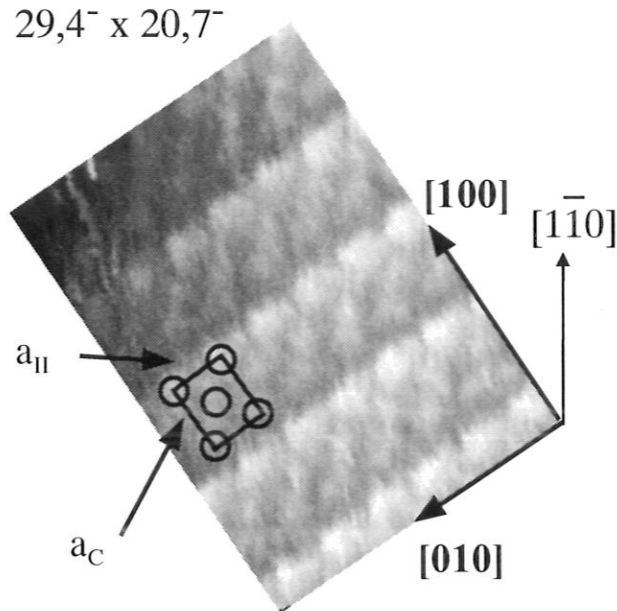


Abbildung 5.13: Undifferenzierte RTM-Aufnahme der $\{104\}$ -O-Facette der Cu(119)-Oberfläche, Parameter: $U_T = -0,12$ V, $I_T = 5,9$ nA, $R_T = 20,3$ M Ω .

RTM Messungen zeigten, daß sich die Sauerstoffatome auf Cu(115) zuerst an den Doppelstufen anlagern und danach erst auf den Terrassen, die aus den monoatomaren Stufen gebildet werden (Reiter 1995). Auch an Ni(119) ist mit der RTM beobachtet worden, daß das Adsorbat Sauerstoff sich zuerst an den Stufen anlagert (Dorsett *et al.* 1995). Die Stufendichte ist somit entscheidend für die Größe des Anfangshaftkoeffizienten.

5.4.2 Facettierung der Cu(119)-Oberfläche

5.4.2.1 $\{104\}$ -O-Facetten

In diesem Abschnitt wird zunächst die experimentell mit der RTM an Cu(119) nach Adsorption von 1000 Langmuir bestimmte atomare Struktur der $\{104\}$ -O-Facette gezeigt. Abbildung 5.13 zeigt eine $\{104\}$ -O-Facette im Detail. Es ist eine undifferenzierte RTM-Aufnahme wiedergegeben. Hieraus kann die Korrugation $c_{||} = (0,51 \pm 0,01)$ Å entlang der Stufenkante bestimmt werden. Die Stufenkante verläuft parallel zur $[010]$ -Richtung und der Abstand der Kupferatome beträgt $a_{||} = (3,61 \pm 0,15)$ Å. Diese monoatomaren Stufen haben entlang der $[100]$ -Richtung einen Abstand von $d(104) = (7,3 \pm 0,2)$ Å. Dies entspricht den Meßergebnissen die an Cu(104) mit LEED und ISS erzielt wurden (Algra 1981, Algra *et al.* 1983, Thompson und Fadley 1984, Boulliard und Sotto 1987). Das heißt die $\{104\}$ -O-Facetten der Cu(119)-Oberfläche entsprechen in ihrer Struktur genau der sauerstoffbedeckten Cu(104)-Oberfläche und somit ist ihre Orientierung eindeutig anhand der RTM-Aufnahme in dieser

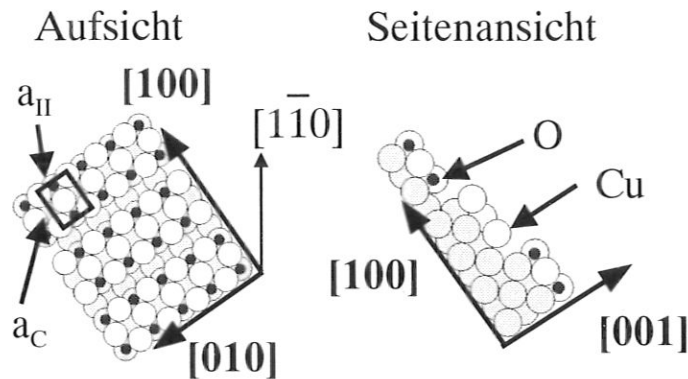


Abbildung 5.14: Schematisches Strukturmodell der $\{104\}$ -O-Facette ohne Relaxationen der Cu-O-Cu-Ketten. Weiß symbolisierte Atome stellen die Kupferatome in der obersten Lage dar, graue entsprechen Volumenkupferatomen und schwarze Sauerstoffatomen.

Arbeit bestimmt worden.

Die hellen Stellen können wie bereits in Abschnitt 2.2 beschrieben den Kupferatomen zugeordnet werden und die Sauerstoffatome sind nicht erkennbar (Chua *et al.* 1989, Kopatzki und Behm 1991, Wintterlin *et al.* 1991, Besenbacher *et al.* 1992, Ruan *et al.* 1993, Buisset *et al.* 1996). Auf der (001)-Terrasse beträgt der gemessene Abstand zwischen erster und dritter Atomreihe $a_c = (4,0 \pm 0,2) \text{ \AA}$. Es sind deutlich drei Atomreihen pro Terrasse erkennbar. Das Kugelmodell der Struktur einer $\{104\}$ -O-Facette ist in Abbildung 5.14 zu sehen. Verglichen mit der sauberen Cu(104)-Oberfläche fehlt in diesem Modell jeweils auf jeder Terrasse die letzte, vierte Atomreihe vor der nächsten Stufe. Verglichen mit Lloyd und Woodruff (1993) die vorschlagen, daß die zweite Cu-Atomreihe fehlt, kann hier erstmals eindeutig nachgewiesen werden, daß pro Terrasse drei Reihen Cu-Atome vorkommen. Die vierte Reihe, sollte sie vorhanden sein, kann mit der RTM nicht aufgelöst werden.

Da die Position der Sauerstoffatome mit der RTM an Cu(119) nicht bestimmt werden kann, muß sie über einen Vergleich mit ähnlichen Strukturen ermittelt werden. Mit ISS wurde bereits in Abschnitt 5.1.1 festgestellt, daß entlang der neu entstandenen Stufenkanten sich Cu-O-Cu-Ketten ausbilden. Die Geometrie der Kupferatome ist in Abbildung 5.14 zusehen. Auch die Position der Sauerstoffatome ist eingezeichnet. An Cu(410) wurde mit ISS ebenfalls bestätigt, daß entlang der Stufenkanten sich Cu-O-Cu-Ketten ausbilden (Algra *et al.* 1983).

Mit LEED wurde an Cu(410) die $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O Rekonstruktion gemessen (Thompson und Fadley 1984, Boulliard *et al.* 1986, Boulliard und Sotto 1987). An verschiedenen Cu(11n)-Oberflächen wurde mit LEED festgestellt, daß sie in $\{104\}$ -O- und (11n)-O-Facetten zerfallen und daß auf den $\{104\}$ -O-Facetten die $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O Rekonstruktion auftritt (Boulliard *et al.* 1986, Sotto 1992). Das ist die Rekonstruktion wie sie auf den (001) orientierten Terrassen der $\{104\}$ -O-Teilflächen und auf der dritten der (001)-O-Facette der Cu(119)-Oberfläche

vorkommt. Sie tritt auch an Cu(001) auf und wird in der Literatur diskutiert (Algra *et al.* 1983, Thompson und Fadley 1984, Boulliard *et al.* 1986, Boulliard und Sotto 1987, Zeng *et al.* 1989, Wuttig *et al.* 1989a, Wuttig *et al.* 1989b, Zeng und Mitchell 1990, Atrei *et al.* 1990, Wöll *et al.* 1990, Jensen *et al.* 1990a, Besenbacher *et al.* 1991, Besenbacher *et al.* 1993, Lloyd und Woodruff 1993, Reiter 1995, Reiter und Taglauer 1996).

Bei dieser Rekonstruktion der Cu(001)-Oberfläche fehlt jede vierte Atomreihe und in den drei verbliebenen enthalten jeweils die beiden äußeren Reihen die Cu-O-Cu-Ketten (Jensen *et al.* 1990a, Besenbacher *et al.* 1993). Der Abstand der Cu-Atome von der ersten zur dritten Reihe beträgt $a_c = 4,3 \text{ \AA}$ (Jensen *et al.* 1990a), genau wie auf der {104}-O-Facette der Cu(119)-Oberfläche. Vom unrelaxierten Strukturmodell in Abbildung 5.14 ist der Abstand $a_c = 3,6 \text{ \AA}$ zu erwarten. Auf der Cu(001)-Oberfläche und der {104}-O-Facette tritt in der ersten und dritten Cu-Atomreihe zur fehlenden Reihe hin eine Relaxation von bis zu $0,3 \text{ \AA}$ auf (Atrei *et al.* 1990, Wöll *et al.* 1990, Zeng und Mitchell 1990). Der dadurch entstehende Abstand a_c stimmt mit dem an Cu(119) gemessenen Wert überein.

Die Längsseite der Elementarzelle der $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O Rekonstruktion beträgt $7,2 \text{ \AA}$, dies entspricht dem Abstand der monoatomaren Stufen auf den {104}-O-Facetten. Dadurch kommt es zu einer Stabilisierung der Oberfläche (Boulliard und Sotto 1987).

Ergebnis dieser Messungen an der Cu(001)- und der Cu(410)-Oberfläche ist, daß der Sauerstoff nur an einem Adsorptionsplatz chemisorbiert (Algra *et al.* 1983, Wuttig *et al.* 1989a, Wuttig *et al.* 1989b). Er sitzt entlang der Cu-O-Cu-Ketten in einem vierfach koordinierten Platz, ähnlich wie in Kuprit Cu_2O (Zeng *et al.* 1989, Wuttig *et al.* 1989a, Robinson *et al.* 1990, Sotto 1992). Bei Cu_2O beträgt die Länge der Bindung zwischen Kupfer- und Sauerstoffatomen $1,84 \text{ \AA}$, im Fall von Tenorit CuO ist sie $1,95 \text{ \AA}$ lang (Zeng *et al.* 1989). Die Bindung ist kovalent (Lederer *et al.* 1993). An der $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O Rekonstruktion der Cu(100)-Oberfläche wurde die Cu-O Bindungslänge gemessen, sie beträgt: $1,91 \text{ \AA}$ (Zeng *et al.* 1989, Wöll *et al.* 1990, Zeng und Mitchell 1990) oder $1,86 \text{ \AA}$ (Lederer *et al.* 1993). Die Bindungslänge entlang der Cu-O-Cu-Ketten auf den {104}-O-Facetten ist genauso groß, da die Atome auf dieselbe Weise angeordnet sind (Zeng und Mitchell 1990).

Die starke Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Kupfer bewirkt die Rekonstruktion des Substrats. Hierzu ist ein Massentransport über Abstände im Bereich einiger 10 \AA notwendig. Dies ist bei Kupferoberflächen nur bei erhöhter Temperatur möglich. Deshalb ist die Entstehung der Facetten thermisch aktiviert. Die Facettierung ist reversibel. Durch längeres Heizen über 450 K desorbiert der Sauerstoff und es entsteht wieder die vorherige Cu(119)-Oberfläche. Es bildet sich aufgrund der starken Wechselwirkung mit dem Elektronengas der Oberfläche eine Hybridisierung zwischen den Cu d- und den O p-Valenz-Bändern aus (Besenbacher *et al.* 1992). Deshalb entstehen die Cu-O-Cu-Ketten und bewirken somit die Facettierung der Oberfläche.

Es ist für die Cu(001)-Oberfläche energetisch von Vorteil zu rekonstruieren, weil die Energie, die notwendig ist, um eine Cu-Cu-Bindung zu brechen (0,3 eV) kleiner ist, als der Gewinn an Chemisorptionsenergie von Sauerstoffatomen in der Rekonstruktion relativ zur unrekonstruierten Oberfläche (1,4 eV) (Jensen *et al.* 1990a, Besenbacher *et al.* 1992). Die Facettierung entspricht der Minimierung der Freien Energie (Legrand-Bonnyns und Ponslet 1975).

Betrachtet man die gesättigte Cu(119)-Oberfläche nach Adsorption von Sauerstoff bei 296 K, so ändert sich deren Struktur und es entstehen Stufen parallel zur $\langle 010 \rangle$ -Richtung, wie sie auch auf den $\{104\}$ -O-artigen Facetten vorkommen. Die Struktur auf den Terrassen ist $p(1 \times 1)$, d. h. es bildet sich eine andere Rekonstruktion aus im Vergleich zur geheizten und gesättigten Probe.

Unterhalb der Sättigungsbedeckung kommt es bei Adsorption bei 470 K stellenweise zur Ausbildung von Facetten, dazwischen sind Bereiche mit unregelmäßiger Struktur, die der Struktur bei gesättigter und ungeheizter Probe ähnlich ist. Die Größe der Facetten läßt sich bestimmen, sie nimmt mit zunehmender Bedeckung zu, von 400 Å bei 70 L O₂ auf 1000 Å bei 1000 L O₂. Dies ist genau das Gegenteil dessen, was auf der Cu(115)-Oberfläche mit zunehmender Bedeckung passiert, dort werden die Facetten immer kleiner und gleichzeitig werden es immer mehr Facetten, bis diese schließlich die gesamte Oberfläche bedecken (Reiter 1995).

Fazit der Meßergebnisse an der Cu(119)-Oberfläche nach Adsorption von Sauerstoff ist: Die Triebkraft für die Facettierung von Cu(11n)-Oberflächen (mit $n \leq 15$) ist die Entstehung der energetisch bevorzugten Cu-O-Cu-Ketten und die damit verbundene $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O Rekonstruktion der Terrassen auf allen Facetten.

5.4.2.2 Geometrische Anordnung der Facetten

Auch durch Anlagerung eines Adsorbats und die dadurch sich ergebende Facettierung, sowie die Rekonstruktion auf den Terrassen der Facetten, kann die makroskopische Orientierung der Probe nicht verändert werden (Boulliard *et al.* 1986). Mesoskopisch kann es zur Ausbildung von Facetten kommen. Die beiden Facetten (104)-O und (014)-O sind energetisch bevorzugt. Es entsteht nicht nur eine der beiden, sondern bei Cu(11n)-Oberflächen, die vizinal zur (001)-Ebene sind, bilden sich immer beide Facetten mit dem gleichen Oberflächenanteil aus. Nur so kann, wie in dieser Arbeit an der Cu(119)- und von Reiter und Taglauer (1996) an der Cu(115)-Oberfläche anhand von RTM-Aufnahmen gezeigt wurde, ein Grat entstehen. Es wurde bereits in Abschnitt 5.2.3 kurz beschrieben, daß der Grat, der sich zwischen zwei benachbarten (104)-O- und (014)-O-Facetten ausbildet, senkrecht zur Stufenkantenrichtung $[1\bar{1}0]$ der sauberen Oberfläche verläuft und alternierend aus Terrassen mit 3,5 und 4,5 Kupferatomen besteht. Dieser Grat wurde auch auf der Cu(610)-Oberfläche nach Adsorption von Sauerstoff mit der RTM gemessen. Er bildete sich zwischen der (410)-O- und der (401)-O-

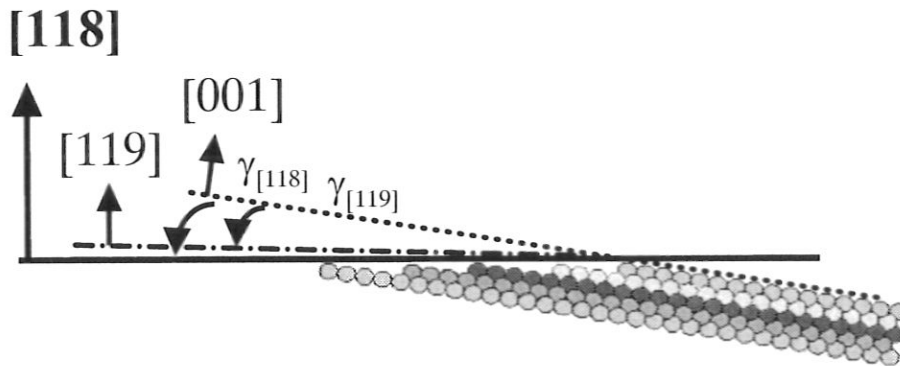


Abbildung 5.15: Schematisches Kugelmodell des Grates, der bei Cu(119) durch Sauerstoffadsorption entsteht. Es sind keine Sauerstoffatome und keine Rekonstruktion der Facetten dargestellt.

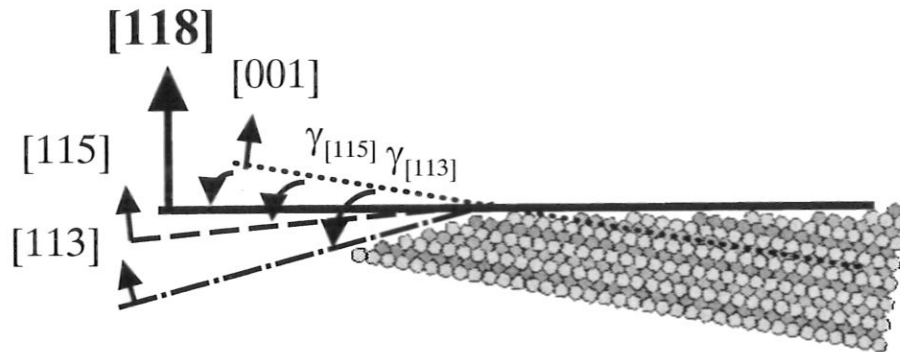


Abbildung 5.16: Schematisches Kugelmodell des Grates, der an Cu(115) entsteht durch Adsorption von Sauerstoff. Auf die Darstellung der Sauerstoffatome, sowie der Rekonstruktion der Facetten wurde verzichtet (Reiter 1995).

Facette aus (Knight *et al.* 1997), es wurde ihm jedoch keine Orientierung zugeordnet. Im Mittel weist der Grat eine Orientierung parallel zur $[44\bar{1}]$ - senkrecht zu $[118]$ -Richtung auf. Auch die Orientierung der Cu(11n)-Flächen wird senkrecht zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung definiert, siehe Kapitel 1. In den folgenden beiden Abbildungen sind die Kugelmodelle des Grates für die Cu(119)-Oberfläche, Abbildung 5.15, und für die Cu(115), Abbildung 5.16, dargestellt. Es wurde in beiden Abbildungen darauf verzichtet die Rekonstruktion der Terrassen der Facetten und die Sauerstoffatome zu berücksichtigen, das heißt es sind nur Kupferatome eingezeichnet. Diese Kugelmodelle sollen die mesoskopische Geometrie der Oberflächen, verursacht durch das Adsorbat, verdeutlichen.

Außerdem wird an ihnen erklärt welche Orientierung die jeweils dritte Facette aufweist. Die Cu(11n)-Oberflächen, die vizinal zu (001)-Ebene sind, definieren sich über den Winkel $\gamma_{[11n]}$ zwischen der $[11n]$ - und der $[001]$ -Richtung. Es hängt nun von der Summe oder Differenz

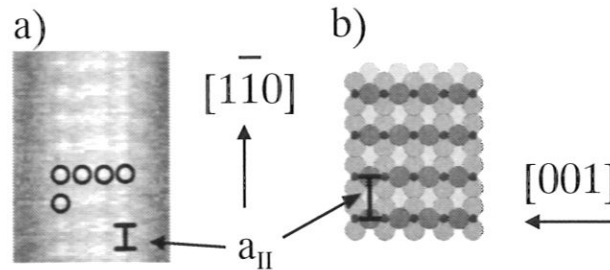


Abbildung 5.17: a) Undifferenzierte RTM-Aufnahme der Cu(113)-Oberfläche nach Adsorption von 100 L O_2 bei 470 K, Parameter: $U_T = 1,16$ V, $I_T = 1,6$ nA, $R_T = 725$ M Ω , b) schematisches Kugelmodell der Cu(110) $p(2 \times 1)$ -O-Rekonstruktion, klein und schwarz sind die O-Atome und in verschiedenen Grautönen die Cu-Atome der verschiedenen Lagen dargestellt, $a_{II} = (5,2 \pm 0,2)$ Å.

$\Delta\gamma = \gamma_{[118]} \pm \gamma_{[11n]}$ ($\gamma_{[118]} = 10,03^\circ$) ab welche Orientierung die dritte Teilfläche aufweist. Die Winkel für die verschiedenen Flächen sind: $\gamma_{[113]} = 25,24^\circ$, $\gamma_{[115]} = 15,79^\circ$, $\gamma_{[119]} = 8,93^\circ$, $\gamma_{[1\ 1\ 79]} \approx 1^\circ$. $\Delta\gamma$ muß immer einem Winkel entsprechen, der zu einer Fläche gehört, die (001)-orientierte Terrassen hat. Konstruiert man ein Dreieck aus dem Grat, der vorherigen makroskopischen Orientierung und der dritten Teilfläche, so dürfen keine Überhänge durch die Facettierung entstehen, da diese energetisch unmöglich sind. Es existiert nur eine mögliche Kombination von Facetten für jede Cu(11n)-Oberfläche ($n \leq 15$). Die Längen der Dreiecksseiten geben in etwa den Anteil der jeweiligen Facetten an der Oberfläche wieder. Für die Cu(119)-Oberfläche ist deshalb nur die (001)-O-, bzw. z.B. die (1 1 79)-O-Facette mit ca. 100 Å breiten Terrassen als dritte Teilfläche möglich und für die Cu(115)-Oberfläche nur die (113)-O-Facette (Reiter 1995).

5.4.3 Cu(113) nach Sauerstoffadsorption

Auf der Cu(113)-Oberfläche traten in Abhängigkeit von der Dichte der Doppelstufen zwei verschiedene Rekonstruktionen nach Adsorption von 100 L Sauerstoff bei 470 K auf, siehe Abschnitt 5.3. Die atomare Struktur der Perlenketten konnte aufgrund der hohen Mobilität nicht gemessen werden. Auch auf Cu(610) trat bei 296 K starke Diffusion auf, die atomare Auflösung in den RTM-Aufnahmen verhindert (Knight *et al.* 1997).

Bei der blockartigen Struktur war es sehr gut möglich deren atomare Struktur mit der RTM zu messen. Sie wurde bereits in Abschnitt 5.3.1 ausführlich beschrieben. Um sie jedoch mit einer ähnlichen Rekonstruktion vergleichen zu können, ist in Abbildung 5.17 a) ein Detail aus Abbildung 5.9 zu sehen und in Abbildung 5.17 b) ist zum Vergleich ein Kugelmodell der Cu(110) $p(2 \times 1)$ -O Rekonstruktion dargestellt. Der Vergleich zeigt, daß die beiden Strukturen ähnlich sind. Bei der $p(2 \times 1)$ -O-Rekonstruktion bilden sich entlang der [001]-Richtung senkrecht zur $[\bar{1}10]$ -Richtung Cu-O-Cu-Ketten aus. Der Abstand von Kette zu Kette

beträgt für die Cu(110)-Oberfläche $a_{\parallel} = 5,0 \text{ \AA}$ (Coulman *et al.* 1990), bzw. $5,1 \text{ \AA}$ (Chua *et al.* 1989, Kern *et al.* 1991). Das entspricht dem an der Cu(113)-Oberfläche an der blockartigen Struktur gemessenen Abstand von $a_{\parallel} = (5,2 \pm 0,2) \text{ \AA}$

Die kritische Nukleationsgröße für Cu-O-Cu-Ketten beträgt 25 \AA (Chua *et al.* 1989, Coulman *et al.* 1990, Jensen *et al.* 1990a). Allerdings ist im Unterschied zu der Rekonstruktion der Cu(110)-Oberfläche der Abstand auf der Cu(113)-Oberfläche entlang der [001]-Richtung mit $(4,3 \pm 0,2) \text{ \AA}$ deutlich gegenüber $3,6 \text{ \AA}$ für Cu(110) vergrößert. Im Falle der Cu(110) $p(2 \times 1)$ -O Rekonstruktion beträgt die Bindungslänge zwischen Cu und O $1,84 \text{ \AA}$ (Chua *et al.* 1989). Das Sauerstoffatom sitzt in dem langen Brückenplatz in der [001]-Cu-Reihe (Dorenbos *et al.* 1992). Da auf der Cu(113)-Oberfläche der Abstand Cu-Cu elongiert ist, ist auch die Bindungslänge Cu-O größer. Aus den RTM-Aufnahmen kann sie nicht bestimmt werden, da man mit der RTM die vertikale und laterale Position der O-Atome und die vertikale Position der Cu-Atome nicht bestimmen kann. Die Vergrößerung des Cu-Cu-Atomabstandes wird durch die monoatomaren Stufen der Cu(113)-Oberfläche erzwungen. Somit unterliegt die Rekonstruktion einer Spannung, die das Aufbrechen in Blöcke bewirkt.

Die blockartige Struktur wurde auch auf der (113)-O-Facette der Cu(115)-Oberfläche in seltenen Fällen gemessen (Reiter 1995). Die andere, auf diesen Facetten vorkommende sehr komplizierte Rekonstruktion, trat sehr viel häufiger auf. Diese komplizierte Rekonstruktion konnte auf der Cu(113)-Oberfläche nach Adsorption von Sauerstoff nicht beobachtet werden, d. h. sie wird auf der (113)-O-Facette der Cu(115)-Oberfläche durch die von den {104}-O-Facetten gegebenen Randbedingungen erzwungen. Die Ausbildung der {104}-O-Facetten ist energetisch so günstig, daß die komplizierte Rekonstruktion der dritten Teilfläche in Kauf genommen werden kann. Auch hier ist die maßgebliche Triebkraft für die Rekonstruktion auf der dritten Teilfläche die Entstehung der Cu-O-Cu-Ketten auf den {104}-O-Facetten.

6 Zusammenfassung

Die Fragestellung die es im Rahmem der hier vorgelegten Arbeit zu klären galt war: 1) Wie ist die Dynamik von gestuften Oberflächen von der Dichte der Stufen abhängig und welche Größen beschreiben die Dynamik von reinen Oberflächen? 2) Wie ändert sich die Struktur einer gestuften Oberfläche durch Adsorbatanlagerung? Beide Fragen konnten unter Verwendung der zur Untersuchung besonders gut geeigneten Ortsraum-Meßmethoden Ionen-Streu-Spektroskopie (ISS) und Raster-Tunnel-Mikroskopie (RTM) an zwei verschiedenen orientierten Oberflächen beantwortet werden.

An den Kupfervizinalflächen Cu(113) und Cu(119) wurde erstmals mit den Methoden ISS und RTM die geometrische Struktur der sauberen und der sauerstoffbedeckten Oberfläche untersucht. Die atomare Struktur war auf beiden Oberflächen anhand von RTM-Aufnahmen mit atomarer Auflösung meßbar. Es zeigte sich, daß die gemessene atomare Struktur beider Oberflächen ohne Adsorbat und das jeweilige Strukturmodell hervorragend übereinstimmen. Auf der Cu(113)-Oberfläche konnten zusätzlich zu den monoatomaren Stufen mit der RTM Doppelstufen nachgewiesen werden. Bei Raumtemperatur fluktuierten die Doppelstufen. Aus dem Strukturmodell der Doppelstufen wurde die Stufenhöhe $h = (1,02 \pm 0,01) \text{ \AA}$ abgeleitet und durch die RTM-Messungen bestätigt.

Auf den sauberen Oberflächen wurde die Energie E_a , die zur Erzeugung einer Kinke benötigt wird und die Stärke der Wechselwirkung A zwischen benachbarten Stufen bestimmt. Wertet man die Position der monoatomaren Stufen, bzw. der Doppelstufen, aus, so läßt sich daraus mit Hilfe der Ortskorrelationsfunktion $F(y)$ die Energie E_a berechnen. Der Wert E_a beträgt für monoatomare Stufen auf der Cu(119)-Oberfläche $E_a(119) = (0,114 \pm 0,002) \text{ eV}$ und für Doppelstufen auf der Cu(113)-Oberfläche $E_a(113) = (0,072 \pm 0,002) \text{ eV}$. Da bei beiden Stufensorten jeweils nur ein Atom angelagert bzw. ausgesandt werden muß, um eine Kinke zu erzeugen, kommt die höhere Energie auf der Cu(119)-Oberfläche durch eine repulsive Wechselwirkung zwischen den Stufen zustande. Die Doppelstufen auf Cu(113) sind freie Stufen, es gibt kein repulsives Wechselwirkungspotential das ihre Bewegung einschränkt. Anhand von Terrassenbreitenverteilungen der monoatomaren Stufen auf der Cu(119)-Oberfläche läßt sich die Größe A , die die Wechselwirkung beschreibt, bestimmen. Sie beträgt $A = 7,5 \text{ meV}$ bei 296 K. Für die Cu(113)-Oberfläche konnte mit Hilfe der Terrassenbreitenverteilung für drei freie Doppelstufen gezeigt werden, daß die Doppelstufen immer um ganzzahlige Vielfache des monoatomaren Stufenabstandes d springen. Der Rauigkeitsübergang der Cu(119)-Oberfläche bei $T_R = 133 \text{ K}$ läßt sich aus den beiden Größen $A = 7,4 \text{ meV}$ und $E_a = 114 \text{ meV}$ berechnen. Mit der ISS konnte bestätigt werden, daß $T_R < 296 \text{ K}$ ist.

Bietet man einer gestuften Oberfläche das Adsorbat Sauerstoff an, so lagert es sich zuerst an den Stufen an. Der Anfangshafteffizient einer Oberfläche ist somit in erster Linie von der Dichte der Stufen abhängig. An der Cu(119)-Oberfläche konnte mit ISS-Messungen der Anfangshafteffizient $S(0) = (0,46 \pm 0,05)$ für Sauerstoff bei 296 K bestimmt werden.

Die Cu(119)-Probe wurde bei verschiedenen Sauerstoffangeboten im ungesättigten und gesättigten, sowie geheizten und ungeheizten Zustand untersucht. Man benötigt eine Probertemperatur von ca. 470 K um eine Facettierung zu erreichen. Die Position des Sauerstoffs ist mit der ISS an der Cu(119)-Oberfläche entlang der neu entstandenen Stufenkantenrichtung [010] der {104}-O-Facetten bestimmbar, hier liegen Cu-O-Cu-Ketten vor. Die Struktur der Facetten und ihre Orientierung läßt sich für Cu(119) aus den RTM-Daten bestimmen. Sie zerfällt in (014)-O- und (104)-O-Facetten. Eine dritte Facette besteht aus elongierten Terrassen der {104}-O-artigen Facetten und ist somit (001) orientiert. Es konnte mit Hilfe von Aufnahmen mit atomarer Auflösung auf den {104}-O-Facetten erstmals eindeutig gezeigt werden, daß auf den $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ rekonstruierten Terrassen die ersten drei Kupferatomreihen erhalten bleiben und nicht wie von Lloyd und Woodruff (1993) vorgeschlagen wurde, daß die zweite Reihe fehlt. Die beiden energetisch sehr günstigen {104}-O-Facetten schließen miteinander den Grat der Orientierung $[44\bar{1}]$ ein. Diese Richtung liegt in der (118)-Ebene und ist somit senkrecht zur [118]-Richtung. Über den Winkel $\gamma_{[119]} = 8,9^\circ$ und der Summe bzw. Differenz $\Delta\gamma = \gamma_{[118]} \pm \gamma_{[119]} = 1^\circ$ läßt sich ermitteln, daß die dritte Facette die Orientierung (001) hat, denn $\Delta\gamma$ muß einem Winkel einer Vizinalfläche mit (001) orientierten Terrassen oder der (001)-Ebene entsprechen. Aus dieser Dreiecks konstruktion kann auch der Oberflächenanteil der drei Facetten abgeleitet werden. Die beiden {104}-O-Facetten machen zusammen etwa 90 % der facettierten Oberfläche aus und die dritte hat einen Anteil von ca. 10 %.

Betrachtet man die gesättigte Cu(119)-Oberfläche nach Adsorption von Sauerstoff bei 296 K, so hat sich deren Struktur verändert, es sind Stufen parallel zur [010]-Richtung entstanden. Die Struktur auf den Terrassen ist $p(1 \times 1)$, d. h. es tritt im Vergleich zur geheizten Probe eine andere Rekonstruktion auf. Unterhalb der Sättigungsbedeckung kommt es teilweise zur Ausbildung von Facetten, dazwischen sind Bereiche mit weniger regelmäßiger Struktur. Die Größe der Facetten läßt sich qualitativ bestimmen, sie nimmt mit zunehmender Bedeckung zu.

Bei der Cu(113)-Oberfläche traten in Abhängigkeit von der lokalen Orientierung zwei verschiedene Rekonstruktionen auf. An Stellen mit wenigen Doppelstufen entstand eine blockartige Struktur, wie sie auch auf der (113)-O-Facette bei Cu(115) an einigen wenigen Stellen zu sehen war (Reiter 1995, Reiter und Taglauer 1996). Für die blockartige Rekonstruktion konnte anhand von RTM-Aufnahmen mit atomarer Auflösung gezeigt werden, daß sie der Cu(110) $p(2 \times 1)$ -O-Rekonstruktion ähnlich ist. Allerdings unterliegt sie auf der Cu(113)-Oberfläche durch Anpassung an die monoatomaren Stufen einer Spannung. Die komplizierte Rekonstruktion, die auf der (113)-O-Facette der Cu(115)-Oberfläche am häufigsten auftrat, wurde am

Cu(113)-Einkristall nicht beobachtet. Daraus ist zu schließen, daß die komplizierte Rekonstruktion der (113)-O-Facette durch die Randbedingungen, die die beiden energetisch sehr günstigen {104}-O-Facetten vorgeben, erzwungen wird.

Literaturverzeichnis

- Algra A.J. 1981 *Dissertation* (Universität Groningen)
- Algra A.J., Suurmeijer E.P.Th.M., Boers A.L. 1983 *Surf. Sci.* **128** p 207
- Aono M., Oshima C., Zaima S., Otani S., Ishizawa Y. 1981 *Jap. J. Appl. Phys* **20** p L829
- Atrei A., Bardi U., Rovida G., Zanazzi E., Casalone G. 1990 *Vacuum* **41** p 333
- Bai C. 1995 *Scanning Tunneling Microscopy and its Application* (Berlin: Springer Verlag)
- Barbier L., Masson L., Cousty J., Salanon B. 1996 *Surf. Sci.* **345** p 197
- Bardeen J. 1960 *Phys. Rev. Lett.* **6** p 57
- Bartelt N.C., Einstein T.L., Williams E.D. 1990 *Surf. Sci.* **240** p L591
- Bartelt N.C., Goldberg J.L., Einstein T.L., Williams E.D. 1992 *Surf. Sci.* **273** p 252
- Besenbacher F., Jensen F., Laesgaard E., Mortensen K., Stensgaard I. 1991 *J. Vac. Sci. Technol. B* **9(2)** p 874
- Besenbacher F., Stensgaard I., Ruan L., Norskov J.K., Jacobsen K.W. 1992 *Surf. Sci.* **272** p 334
- Besenbacher F., Norskov J.K. 1993 *Progress in Surf. Sci.* **44** p 5
- Besocke K. 1987 *Surf. Sci.* **181** p 145
- Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E. 1982 *Phys. Rev. Lett.* **49** p 57
- Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E. 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** p 120
- Binnig G., Rohrer H., 1987 *Rev. Mod. Phys.* **59** p 615
- Boulliard J.C., Domange J.L., Sotto M. 1986 *Surf Sci.* **165** p 434
- Boulliard J.C., Sotto M. 1987 *Surf Sci.* **182** p 200
- Breeman M., Boerma D.O. 1992 *Surf. Sci.* **269/270** p 224
- Breeman M., Boerma D.O. 1993 *Surf. Sci.* **287/288** p 881
- Buisset J., Rust H.-P., Schweizer E.K., Cramer L., Bradshaw A.M. 1996 *Surf. Sci.* **349** p L147
- Burton W.K., Cabrera N., Frank C.F. 1951 *Philos. Trans. R. Soc. B* **243** p 299

- Chua F. M., Kuk Y., Silverman P.J. 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** p 386
- Cohen C., L'Hoir A., Moulin J., Schmaus D., Sotto M., Domange J.L., Boulliard J.C. 1995 *Surf. Sci.* **339** p 41
- Colbourn E.A., Inglesfield J.E. 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** p 2006
- Conrad E.H. 1992 *Progress in Surf. Sci.* **39** p 65
- Conrad E.H., Engel T. 1994 *Surf. Sci.* **299/300** p 391
- Coulman D.J., Wintterlin J., Behm R.J., Ertl G. 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** p 1761
- Daley R.S., Huang J.H., Williams R.S. 1989 *Surf. Sci.* **215** p 281
- Derks H. 1990 *Dissertation* (Universität Osnabrück)
- Dorenbos G., Breeman M., Boerma D.O. 1992 *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **64** p 88
- Dorenbos G., Breeman M., Boerma D.O. 1993 *Phys. Rev. B* **47** p 1580
- Dorsett H.E., Go E.P., Reutt-Robey J.E., Bartelt N.C. 1995 *Surf. Sci.* **342** p 261
- Dürr H. 1990 *Dissertation* (Universität Bayreuth)
- Dürr H., Fauster Th., Schneider R. 1991a *Surf. Sci.* **244** p 237
- Dürr H., Schneider R., Fauster Th. 1991b *Phys. Rev. B* **43** p 12187
- Eisner D.R., Einstein T.L. 1993 *Surf. Sci.* **286** p L559
- Engelmann G., Taglauer E., Jackson D.P. 1985 *Surf. Sci.* **162** p 921
- Fauster Th., Metzner M.H. 1986 *Surf. Sci.* **166** p 29
- Fauster Th., Schneider R., Dürr H., Engelmann G., Taglauer E. 1987 *Surf. Sci.* **189/190** p 610
- Fauster Th. 1988 *Vacuum* **38** p 129
- Fauster Th., Hartwig D., Dürr H. 1988 *Appl. Phys. A* **45** p 63
- Feidenhans'l R., Grey F., Johnson R.L., Nielsen M. 1991 *Phys. Rev. B* **44** p 1875
- Frenken J.W.M., Hamers R.J., Demuth J.E. 1990 *J. Vac. Sci. Technol. A* **8(1)** p 293
- Frenken J.W.M., Kuipers L., Sanders J.B. 1993 *Faraday Discuss.* **95** p 27
- Frenken J.W.M., Kuipers L., Hoogeman M.S. 1994 *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98** p 307
- Frohn J., Giesen M., Poensgen M., Wolf J.F., Ibach H. 1991 *Phys. Rev. B* **67** p 3543
- Frohn J. 1992 *Dissertation* (FZ Jülich, Jül-2571)
- Garnaes J., Kragh F., Morch K.A., Thölen A.R. 1990 *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** p 44
- Giesen M., Frohn J., Poensgen M., Wolf J.F., Ibach H. 1992 *J. Vac. Sci. Technol. A* **10(4)** p 2597

- Giesen-Seibert M., Jentjens R., Poensgen M., Ibach H. 1993 *Phys. Rev. B* **71** p 3521
- Giesen-Seibert M., Ibach H. 1994 *Surf. Sci.* **316** p 205
- Giesen-Seibert M. 1995 *Dissertation* (FZ Jülich, Jül-3051)
- Giesen-Seibert M., Schmitz F., Jentjens R., Ibach H. 1995 *Surf. Sci.* **329** p 47
- Giesen M. 1997 *Surf. Sci.* **370** p 55
- Girard J.C., Gauthier S., Rousset S., Sacks W., de Cheveigne S., Klein J. 1994 *Surf. Sci.* **301** p 245
- Gruber E.E., Mullins W.W. 1967 *J. Phys. Chem. Solids* **28** p 875
- Grundner M., Heiland W., Taglauer E. 1973 *IPP-Report* **9/8**
- Habraken F.H.P.M., Mesters C.M.A.M., Bootsma G.A. 1980 *Surf. Sci.* **97** p 264
- Hammer B., Norskov J.K. 1995 *Surf. Sci.* **343** p 211
- Hammonds K.D., Lynden-Bell R.M. 1992 *Surf. Sci.* **278** p 437
- Hansma P.K. 1987 *J. Appl. Phys.* **61**(2) p R1
- Heiland W., Iberl F., Taglauer E., Menzel D. 1975 *Surf. Sci.* **53** p 383
- Heiland W., Taglauer E., Robinson M.T. 1976 *Nucl. Instr. and Meth.* **132** p 655
- Henzler M., Göpel W. 1994 *Oberflächenphysik des Festkörpers* (Stuttgart: B. G. Teubner Verlag)
- Hofmann P., Unwin R., Wyrobisch W., Bradshaw A.M. 1978 *Surf. Sci.* **72** p 635
- Hoogeman M.S., Schlößer D.C., Sanders J.B., Kuipers L., Frenken J.W.M. 1996 *Phys. Rev. B* **53** p R13299
- Hulpke E. 1975 *Surf. Sci.* **52** p 615
- Jayaprakash C., Rottmann C., Saam W.F. 1984 *Phys. Rev. B* **30** p 6549
- Jacobsen K.W., Norskov J.K. 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** p 1788
- Jackson D.P. 1974 *Surf. Sci.* **43** p 431
- Jensen F., Besenbacher F., Laesgaard E., Stensgaard I. 1990a *Phys. Rev. B* **42** p 9206
- Jensen F., Besenbacher F., Laesgaard E., Stensgaard I. 1990b *Phys. Rev. B* **41** p 10233
- Joos B., Einstein T.L., Bartelt N.C. 1991 *Phys. Rev. B* **43** p 8153
- Kariotis R., Lagally M.G. 1991 *Surf. Sci.* **248** p 295
- Kern K., Niehus H., Schatz A., Zeppenfeld P., Goerge J., Comsa G. 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** p 855
- King D. A., Wells M.G. 1974 *Proc. Roy. Soc.* **A339** p 245

- Kittel C. 1979 *Solid State Physics* (New York: John Wiley & Sons Inc.)
- Knight P.J., Driver S.M., Woodruff D.P. 1997 *Surf. Sci.* **376** p 374
- Kopatzki E., Behm R.J. 1991 *Surf. Sci.* **245** p 255
- Kuipers L., Hoogeman M.S., Frenken J.W.M. 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** p 3517
- Lapujoulade J. 1986 *Surf. Sci.* **178** p 406
- Lapujoulade J. 1994 *Surf. Sci. Rep.* **20** p 191
- Lederer T., Arvanitis D., Comelli G., Tröger L., Baberschke K. 1993 *Phys. Rev. B* **48** p 15390
- Legrand-Bonnyns E., Ponslet A. 1975 *Surf. Sci.* **53** p 675
- Leibslle F. M., Haq S., Frederick B.G., Bowker M., Richardson N.V. 1995 *Surf. Sci.* **343** p L1175
- Li J., Berndt R., Schneider W.D. 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** p 1888
- Liang K.S., Sirota E.B., D'Amica K.L., Hughes G.J., Sinha S.K. 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** p 2447
- Liang K.S., Sirota E.B., D'Amica K.L., Hughes G.J., Sinha S.K. 1988 *J. Vac. Sci. Technol A* **6** p 654
- Liegl A. 1992 *Dissertation* (Technische Universität Wien)
- Lloyd G.W., Woodruff D.P. 1993 *Surf. Sci.* **285** p L503
- Loisel B., Gorse D., Pontikis V., Lapujoulade J. 1989 *Surf. Sci.* **221** p 365
- Masson L., Barbier L., Cousty J., Salanon B. 1994 *Surf. Sci.* **317** p L1115
- Masson L., Barbier L., Cousty J., Salanon B. 1995 *Surf. Sci.* **338** p 60
- Melmed A. J. 1991 *J. Vac. Sci. Technol. A* **9** p 601
- Milne R.H. 1990 *Surf. Sci.* **232** p 17
- Niehus H., Spitzl R. 1991 *Surface and Interface Analysis* **17** p 287
- Niehus H. 1991 *Appl. Phys. A* **53** p 388
- Niehus H. 1992 *Practical Surface Analysis, Volume 2 - Ion and Neutral Spectroscopy* (New York: John Wiley & Sons Inc.)
- Niehus H., Heiland W., Taglauer E. 1993 *Surf. Sci. Rep.* **17** p 213
- Norskov J.K. 1994 *Surf. Sci.* **299/300** p 690
- Oen O.S. 1983 *Surf. Sci.* **131** p L407
- Poensgen M., Wolf J.F., Frohn J., Giesen M., Ibach H. 1992 *Surf. Sci.* **274** p 430
- Poensgen M. 1993 *Dissertation* (FZ Jülich, Jül-2798)

- Reiter S. 1995 *Dissertation* (Universität München)
- Reiter S., Taglauer E. 1996 *Surf. Sci.* **367** p 33
- Robinson M.T., Torrens I.M. 1974 *Phys. Rev. B* **9** p 5008
- Robinson I.K., Vlieg E., Ferrer S. 1990 *Phys. Rev. B* **42** p 6954
- Rousset S., Gauthier S., Siboulet O., Girard J.C., de Cheveigne S., Huerta-Garnica M., Sacks W., Belin M., Klein J. 1992 *Ultramicroscopy* **42-44** p 515
- Ruan L., Besenbacher F., Stenggaard I., Laesgaard E. 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** p 4079
- Sanders J.B., Frenken J.W.M. 1992 *Surf. Sci.* **275** p 142
- Salanon B., Fabre F., Lapujoulade J., Selke W. 1988 *Phys. Rev. B* **38** p 7385
- Schimizu T., Tsukada M. 1994 *J. Vac. Sci. Technol. B* **12(3)** p 2200
- Schömann S. 1994 *Diplomarbeit* (Universität München)
- Schwoebel R.L., Shipsey E.J. 1966 *J. Appl. Phys.* **37** p 3682
- Schwoebel R.L. 1967 *J. Appl. Phys.* **40** p 614
- Somorjai G.A., van Hove M.A. 1989 *Progress in Surf. Sci.* **30** p 201
- Sotto M. 1992 *Surf. Sci.* **260** p 235
- Sotto M., Gauthier S., Poumir F., Rousset S., Klein J. 1997 *Surf. Sci.* **371** p 36
- Stroscio J.A., Kaiser W.J. 1993 *Scanning Tunneling Microscopy, Methods in Experimental Physics, Vol. 27* (San Diego: Academic Press INC.)
- Swartzentruber B.S., Mo Y.W., Kariotis R., Lagally M.G., Webb M.B. 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** p 1913
- Taglauer E., Melchior W., Schuster F., Heiland W. 1975 *J. of Phys. E* **8** p 768
- Taglauer E., Englert W., Heiland W., Jackson D.P. 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** p 740
- Taglauer E. 1985 *Appl. Phys. A* **38** p 161
- Taglauer E., Beckschulte M., Margraf R., Mehl D. 1988 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **35** p 404
- Taglauer E. 1990 *Appl. Phys. A* **51** p 238
- Taglauer E. 1991 *Ion Spectroscopies for Surface Analysis* (New York: Plenum Press)
- Taglauer E., Reiter S., Liegl A., Schömann S. 1996 *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **118** p 456
- Taglauer E. 1996 *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Weinheim: Verlag Chemie)
- Taglauer E. 1997 *Surface Analysis, The Principle Techniques* (New York: John Wiley & Sons)

- Tersoff J., Hamann D.R. 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** p 1998
- Tersoff J., Hamann D.R. 1985 *Phys. Rev. B* **31** p 805
- Thomann U. 1995 Private Mitteilung.
- Thompson K.A., Fadley C.S. 1984 *Surf. Sci.* **146** p 281
- Tian Z.J. Black J.E. 1994 *Surf. Sci.* **303** p 395
- Tian Z.J., Rahman T.S. 1993 *Phys. Rev. B* **47** p 9751
- Trendelenburg E. A. 1963 *Ultrahochvakuum* (Karlsruhe: Verlag G. Braun)
- Tsong I. 1993 private Mitteilung
- Tsukada M., Kobayashi K., Isshiki N., Kageshima H. 1991 *Surf. Sci. Rep.* **13** p 265
- Villain J., Gempel D.R., Lapujoulade J. 1985 *J. Phys. F Met. Phys.* **15** p 809
- Wandelt K. 1991 *Surf. Sci.* **251** p 387
- Webb M.B., Men F.K., Swartzentruber B.S., Kariotis R., Lagally M.G. 1991 *Surf. Sci.* **242** p 23
- Wiegel M., Balkenende A.R., Gijzman O.L.J., Leibbrandt G.W.R., Habraken F.H.P.M. 1991 *Surf. Sci.* **254** p L428
- Williams E.D. 1994 *Surf. Sci.* **299/300** p 502
- Wintterlin J., Schuster R., Coulman D.J, Ertl G., Behm R.J 1991 *J.Vac. Sci. Technol. B* **9(2)** p 902
- Wöll Ch., Wilson R.J., Chiang S., Zeng H.C., Mitchell K.A.R. 1990 *Phys. Rev. B* **42** p 11926
- Wolf J. F. 1990 *Dissertation* (FZ Jülich, Jül-2391)
- Wolf J.F., Ibach H. 1991 *Appl. Phys. A* **52** p 218
- Wolf J.F., Vicenzi B., Ibach H. 1991 *Surf. Sci.* **249** p 233
- Woodruff D.P. 1994 *J. Phys. Condens. Matter* **6** p 6067
- Wuttig M., Franchy R., Ibach H. 1989a *Surf. Sci.* **213** p 103
- Wuttig M., Franchy R., Ibach H. 1989b *Surf. Sci.* **224** p L979
- Young R., Ward J., Scire F. 1971 *Phys. Rev. Lett.* **27** p 922
- Yu B.D., Scheffler M. 1997 *Phys. Rev. B* **55** p 13916
- Zeng H.C., McFarlane R.A., Mitchell K.A.R. 1989 *Surf. Sci.* **208** p L7
- Zeng H.C., Mitchell K.A.R. 1990 *Surf. Sci.* **239** p L571

Nomenklatur

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
DS	Doppelstufen
GIXS	Gracing-Incidence-X-Ray-Scattering
ISS	Ionen-Streu-Spektroskopie
ICISS	Impact-Collision ISS
LEED	Low-Energy-Electron-Diffraction
MS	Monoatomare Stufen
RTM	Rater-Tunnel-Mikroskopie
TEAS	Beugung niederenergetischer Heliumatome
<i>A</i>	Beschreibt die Wechselwirkung zwischen benachbarten Stufen
a_F	Firsov'sche Abschirmlänge
a_{\parallel}	Nächster Nachbarabstand parallel zur Stufenkante
a_{\perp}	Nächster Nachbarabstand senkrecht zur Stufenkante
a_c	Abstand zwischen erster und dritter Atomreihe
b^2	Diffusivität, Kinkdichte
c_{\parallel}	Korrugation parrallel zur Stufenkante
c_{\perp}	Korrugation senkrecht zur Stufenkante
d	Stufenabstand, Terrassenbreite
d^*	Abstand der Blöcke
\bar{d}	Mittlerer Abstand der Ketten
E_0	Energie des Ions vor dem Stoß
E_a	Energie zur Erzeugung einer Kinke
E_f	Energie des Ions nach dem Stoß
E_{Fi}	Fermienergie der Elektroden $i = s, p$ (Spitze, Probe)
E_{Vi}	Vakuumniveau der Elektroden
$F(y)$	Ortskorrelationsfunktion
$\gamma_{[11n]}$	Winkel zwischen der $[11n]$ - und der $[001]$ -Richtung

h	Höhe einer Stufe
I_0	Primärionenstrom
I_i	Ionen-Streuintensität zugehörig zum Targetatom der Masse m_i
$I_{intgr}(3, T)$	Integrale Intensität des Maximums Nummer 3
$I(T)$	Ursprüngliche Intensität des gemessenen Spektrums
I_{norm}	Normierte Intensität
$I_{norm-intgr}$	Integrale Intensität aus normierten Spektren
I_{Cu}	Integrale Intensität des Kupfersignals
I_{Cus}	Integrale Intensität des Kupfersignals der gesättigten Oberfläche
I_{Cuv}	Integrale Intensität des Kupfersignals der sauberen Oberfläche
I_O	Integrale Intensität des Sauerstoffsignals
I_{Os}	Integrale Intensität des Sauerstoffsignals der gesättigten Oberfläche
I_T	Tunnelstrom
l_c	Länge des Schattenkegels bei Radius r_c
L	1 Langmuir = $1 \text{ s} \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$
L_c	Mindestabstand der Fermionen
$\kappa = \frac{\sqrt{2 \cdot m \cdot \Phi}}{\hbar}$	Inverse Abklinglänge
m_i	Massen bei Targets mit mehreren Atomsorten
m_p	Masse des Projektilions
m_t	Masse des Targetatoms
n	Cu(11n)-Oberflächen, vizinal zur (001)-Ebene
n_g	Anzahl der geometrischen Kinken
n_L, n_R	Anzahl der Kinken nach rechts, bzw. links
N_0	Dichte der Kupferatome an der Oberfläche
N_i	Dichte der Atome i der Masse m_i in der Oberfläche
$\Delta\Omega$	Raumwinkel des Ionen-Detektors
$O(d)$	Terme höherer Ordnung in Abhängigkeit von d
P_i	Überlebenswahrscheinlichkeit von Ionen
p	Druck
p_{IQ}	Druck in der Ionenquelle
p_{HK}	Druck in der Hauptkammer
p_B	Wahrscheinlichkeit
P_{exp}	Experimentell ermittelte Verteilungsfunktion
P_{FF}	Wahrscheinlichkeitsverteilung für freie Fermionen
$P_{Gau\beta}$	Wahrscheinlichkeitsverteilung für harmonisches Oszillatorpotential

φ	Azimutwinkel, liegt in der Oberfläche
$\Phi = \Phi_S = \Phi_P$	Austrittsarbeit der Elektroden
ψ	Einfallswinkel, relativ zur Oberfläche selbst (Glanzwinkel)
ψ_c	Kritischer Einfallswinkel, bei ICISS-Spektren
R	Verrundungsradius der Spitze
r_0	Ort der Spitze über der Probe
r_a	Abstand zwischen Spitze und Probe
r_c	Radius des Schattenkegels
R_T	Tunnelwiderstand
$\rho(r_0, E_F)$	Lokale Zustandsdichte der Oberfläche bei E_F am Ort r_0
$S(0)$	Anfangshaftkoeffizient
σ	Amplitude von thermischen Schwingungen
$\frac{d\sigma_i}{d\Omega}$	Differentieller Streuquerschnitt
σ_F^2	Maß für die Ausfransung der Stufe
ϑ	Streuwinkel der gestreuten Ionen
Θ	Winkel zwischen der idealen Stufenrichtung und der $[1\bar{1}0]$ -Richtung
Θ_{eff}	Sättigungsbedeckung
Θ_D	Debye-Temperatur
T	Temperatur
\tilde{T}	Transmission der Apparatur
T_R	Rauhigkeitstemperatur
T_S	Schmelztemperatur
τ_{Zeile}	Zeit die zum Abtasten einer Zeile mit der RTM benötigt wird
τ_{Atom}	Zeit die zum Abtasten eines Atoms mit der RTM benötigt wird
U_B	Beschleunigungsspannung der Ionen
U_T	Tunnelspannung
$V(x)$	Harmonisches Oszillatorpotential
w	Breite der Gaußverteilung
x	Abstand vom Zentrum des Schattenkegels
$x(y_i)$	Position der Stufe in Zeile y_i
x_O	Sauerstoffangebot
Δx	Differenz der Stufenposition in zwei aufeinanderfolgenden Rasterzeilen
$\langle \Delta x \rangle^2$	mittlere quadratische Abweichung der Stufenposition
Δy	Mittlere Länge in y zwischen zwei geometrischen Kinken
Z_p	Kernladungszahl des Projektils
Z_t	Kernladungszahl des Targetatoms

(001)	Runde Klammern = diese eine Ebene
{001}	Geschweifte Klammern = alle gleichartigen Ebenen
[001]	Eckige Klammern = diese eine Richtung
⟨001⟩	Spitzige Klammern = alle gleichartigen Richtungen
[1̄10]	$\bar{1} = -1$
$(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ\text{-O}$	Durch das Adsorbat O hervorgerufene geordnete Rekonstruktion. Deren Kantenlängen der Einheitszelle sind im Vergleich zur idealen Einheitszelle der reinen Oberfläche um die jeweiligen Faktoren vergrößert. Zudem ist die Einheitszelle der Rekonstruktion um 45° gedreht.

Dank

Herrn Prof. Dr. Dose gilt mein Dank für die Unterstützung meiner Promotion in der Abteilung Oberflächenphysik.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Taglauer, der durch kontinuierliche und intensive Betreuung aktiv zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen hat.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Schuster, der mir bei allen technischen Problemen an den beiden Apparaturen SORBAS und ALI stets mit zupackenden Händen zur Seite stand. Er ist leider 1997 nach einer schweren Krankheit verstorben.

Auch den Herren Schlamp und Ottenberger möchte ich für ihren tatkräftigen Einsatz bei Reparaturen am ALI danken.

Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. Reiter, der in die Apparatur SORBAS das Rastertunnelmikroskop eingebaut hat. Dadurch waren die RTM-Messungen überhaupt erst möglich.

An dieser Stelle möchte ich zum einen Herrn Dr. Memmel und zum anderen Herrn Prof. Dr. van Wyk danken. Sie haben mich zusammen mit Herrn Dr. Taglauer in die Geheimnisse der Ionenstreuung eingeweiht.

Bedanken möchte ich mich bei den Herren Dr. Donath, Dr. Roos, Dr. Reinmuth, Dr. Gubanka, Steltenpohl und Dr. Linsmeier für die Diskussion so mancher physikalischer Probleme.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Fauster und Herrn Thomann, für die Überlassung des Cu(113)-Kristalls und der AES- und LEED-Meßergebnisse.

Weiterhin möchte ich mich bei Frau Bassen und allen Mitarbeitern der Werkstatt und des Elektronik-Labors für ihre Unterstützung bedanken.

Für die Unterstützung bei der Behandlung von Computerkrankheiten möchte ich den Herren Dr. Labich, Dr. Linsmeier, Goldstraß und Dr. Venus danken.

Auf diesem Wege möchte ich mich bei Frau Dr. Giesen, bei Frau Dr. Schneberger und bei Frau Dr. Speller für ihre Diskussionen mit mir bei den unterschiedlichsten Gelegenheiten danken.

Ein herzliches Dankeschön möchte ich auch an alle anderen Mitarbeiter der Abteilung Oberflächenphysik und insbesondere an alle Doktoranden aussprechen.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Ehemann Frank und unserem kleinen Sohn David für ihre moralische Unterstützung und für vieles andere mehr.

Ich danke der Max-Planck-Gesellschaft für die Bereitstellung eines Stipendiums zur Durchführung der Dissertation.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Svenja Vetter, geb. Wolf
Anschrift: Grasserstr.14
80339 München
Tel.: 089 / 535640
Geburtsdatum: 20. Januar 1969
Familienstand: verheiratet, ein Kind

Schulbildung:

09.1975 - 07.1979 Grundschule Langenau-Albeck
09.1979 - 05.1988 Robert-Bosch-Gymnasium Langenau

Ausbildung:

10.1988 - 10.1991 Studium der Physik und Vordiplom an der Universität Ulm.
10.1991 - 03.1994 Wechsel an die Ludwig-Maximilians-Universität München.
Diplomarbeit auf dem Gebiet der Rastersondenmikroskopie an
einem magnetischen Mineral. Abschluß: Diplom (sehr gut)
07.1994 - heute Promotionsstipendium der Max-Planck-Gesellschaft
in der Abteilung Oberflächenphysik des Max-Planck-
Instituts für Plasmaphysik in Garching